

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-101200

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 J	1/48		G 0 1 J	1/48
	1/42			1/42
	1/44			1/44
G 0 3 G	5/06	3 1 3	G 0 3 G	5/06
		3 7 1		3 1 3
				3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-282389

(22) 出願日 平成7年(1995)10月5日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 山▲崎▼ 至

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

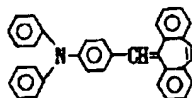
(74) 代理人 弁理士 狩野 有

(54) 【発明の名称】 イメージセンサー

(57) 【要約】

【課題】直読の可能な原稿幅サイズイメージセンサーを提供することである。

【解決手段】絶縁性基体上に少なくとも個別電極、共通電極及び感光素子を設けて構成されるイメージセンサーにおいて、該感光素子がオキシチタニウムフタロシアニンと下記構造式の化合物を有効成分として含有する光導電膜を有することを特徴とするイメージセンサー。



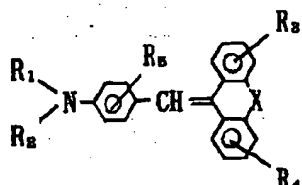
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性基体上に少なくとも個別電極、共通電極及び感光素子を設けて構成されるイメージセンサーにおいて、該感光素子がオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(1)で示されるスチルベン化合物を有効成分として含有する光導電膜を有することを特徴とするイメージセンサー。

一般式(1)

【化1】



式中、Xは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ を示し、 R_1 及び R_2 はアルキル基、芳香環基または複素環基を示し、 R_3 及び R_4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはニトロ基を示す。

【請求項2】 絶縁性基体上に少なくとも個別電極、共通電極及び感光素子を設けて構成されるイメージセンサーにおいて、該感光素子がオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(2)で示されるフルオレン化合物を有効成分として含有する光導電膜を有することを特徴とするイメージセンサー。

一般式(2)

【化2】

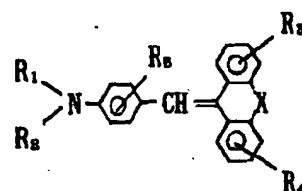


式中、 Ar_1 及び Ar_2 は置換基を有してもよい芳香環を示し、 R_6 及び R_7 は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示し、 R_8 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。

【請求項3】 絶縁性基体上に少なくとも個別電極、共通電極及び感光素子を設けて構成されるイメージセンサーにおいて、該感光素子がオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(1)で示されるスチルベン化合物と一般式(2)で示されるフルオレン化合物を有効成分として含有する光導電膜を有することを特徴とするイメージセンサー。

一般式(1)

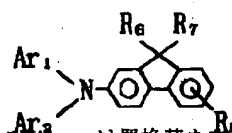
【化3】



式中、Xは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ を示し、 R_1 及び R_2 はアルキル基、芳香環基または複素環基を示し、 R_3 及び R_4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはニトロ基を示す。

一般式(2)

【化4】



式中、 Ar_1 及び Ar_2 は置換基を有してもよい芳香環を示し、 R_6 及び R_7 は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示し、 R_8 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。

【請求項4】 オキシチタニウムフタロシアニンがCu K α 特性のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 2^\circ$ が 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° に強いピークを有する結晶形のI型オキシチタニウムフタロシアニンである請求項1または2または3記載のイメージセンサー。

【請求項5】 感光素子が、同一層内に分散されたオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(1)で示されるスチルベン化合物を含有する光導電膜を有する請求項1記載のイメージセンサー。

【請求項6】 感光素子が、同一層内に分散されたオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(2)で示されるフルオレン化合物を含有する光導電膜を有する請求項2記載のイメージセンサー。

【請求項7】 感光素子が、同一層内に分散されたオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(1)で示されるスチルベン化合物と一般式(2)で示されるフルオレン化合物を含有する光導電膜を有する請求項3記載のイメージセンサー。

【請求項8】 感光素子が、分散されたオキシチタニウムフタロシアニンを含有する層と分散された一般式

(1)で示されるスチルベン化合物を含有する層との積層構造により構成される光導電膜を有する請求項1記載のイメージセンサー。

【請求項9】 感光素子が、分散されたオキシチタニウムフタロシアニンを含有する層と分散された一般式

(2)で示されるフルオレン化合物を含有する層との積層構造により構成される光導電膜を有する請求項2記載

のイメージセンサー。

【請求項10】 感光素子が、分散されたオキシチタニウムフタロシアニンを含む層と分散された一般式

(1) で示されるスチルベン化合物と分散された一般式 (2) で示されるフルオレン化合物を含む層との積層構造により構成される光導電膜を有する請求項3記載のイメージセンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はイメージセンサーに関する。

【0002】

【従来の技術】感光素子に光導電材料を用いたイメージセンサーは、小型化高信頼性に優れ、また、量産効果による低価格化も容易なことから、ファクシミリ等における画像読み取り装置に広く用いられている。

【0003】従来、感光素子として知られているものとしては、硫化カドミウム、アモルファスシリコンを用いた感光素子として特開昭59-54373号公報、特開昭59-112651号公報、特開昭59-110177号公報等があり、P-C-Siを使用した感光素子としては特開昭58-118116号公報が挙げられ、また、「日経エレクトロニクス」(1982年4月26日)では硫化カドミウム、アモルファスシリコンの他にCdSe、Se-As-Te等を用いた感光素子を紹介している。

【0004】しかしながら、上記の光導電材料を用いたイメージセンサーは成膜方法、感光特性等から感光素子を大きく作成することは困難であり、原稿読み取りに縮小光学レンズを必要とし、焦点距離を確保するために画像読み取り装置全体の大きさが大きくなる問題点があった。

【0005】

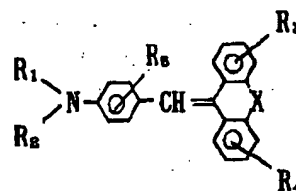
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、直読の可能な原稿幅サイズイメージセンサーを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は絶縁性基体上に少なくとも個別電極、共通電極及び感光素子を設けて構成されるイメージセンサーにおいて、該感光素子がオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(1)で示されるスチルベン化合物を有効成分として含有する光導電膜を有することを特徴とするイメージセンサーから構成される。

一般式(1)

【化7】

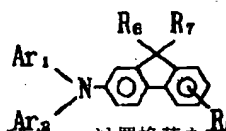


式中、Xは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ を示し、 R_1 及び R_2 はアルキル基、芳香環基または複素環基を示し、 R_3 及び R_4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはニトロ基を示す。

【0007】また、本発明は絶縁性基体上に少なくとも個別電極、共通電極及び感光素子を設けて構成されるイメージセンサーにおいて、該感光素子がオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(2)で示されるフルオレン化合物を有効成分として含有する光導電膜を有することを特徴とするイメージセンサーから構成される。

一般式(2)

【化8】

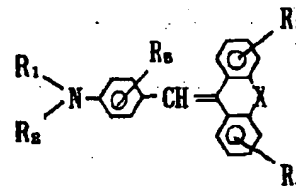


式中、 Ar_1 及び Ar_2 は置換基を有してもよい芳香環を示し、 R_6 及び R_7 は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示し、 R_8 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。

【0008】本発明は絶縁性基体上に少なくとも個別電極、共通電極及び感光素子を設けて構成されるイメージセンサーにおいて、該感光素子がオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(1)で示されるスチルベン化合物と一般式(2)で示されるフルオレン化合物を有効成分として含有する光導電膜を有することを特徴とするイメージセンサーから構成される。

一般式(1)

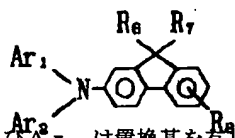
【化5】



式中、Xは $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ を示し、 R_1 及び R_2 はアルキル基、芳香環基または複素環基を示し、 R_3 及び R_4 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはニトロ基を示す。

一般式(2)

【化6】



式中、 Ar_1 及び Ar_2 は置換基を有してもよい芳香環を示し、 R_6 及び R_7 は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示し、 R_8 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。

【0009】上記表現において、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル等の基、アラルキル基としてはベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等の基、芳香環基としてはフェニル、ナフチル等の基、複素環基としてはピリジル、キノリル、チエニル、フリル等の基、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ等の基、また、これ等の基における置換基としては例えばメチル、エチル、プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子またはニトロ基が挙げられる。更に芳香環としてはベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。

【0010】本発明者等は、直読可能な原稿幅サイズのイメージセンサーを作成すべく、オキシチタニウムフタロシアニンを利用した感光素子用の光導電材料について研究の結果、オキシチタニウムフタロシアニン単体を主成分とした光導電膜よりも、オキシチタニウムフタロシアニンとスチルベン化合物またはフルオレン化合物の少なくとも一方とを主成分とした光導電膜が、とりわけ、I型オキシチタニウムフタロシアニンとスチルベン化合物またはフルオレン化合物の少なくとも一方とを主成分とする光導電膜がキャリアの移動度が大きく、応答速度が改善され、繰り返し使用時のSN比低下、強露光時の光メモリー特性においても改善され、感光素子用の光導電材料として好適に用いられることを見出して、本発明に到達したものである。

【0011】本発明のイメージセンサーを用いた画像読み取り装置の構成について説明すると、図3は本発明のイメージセンサーを用いた画像読み取り装置の1例の該略構成図である。この例の画像読み取り装置は照明光源8、導光系としてのロッドレンズアレイ10、アレイ状に感光素子が設けられたイメージセンサー9を有し、その他イメージセンサー駆動のために不図示の読み取り回路及び走査回路が必要となる。照明光源8から放出された光は原稿7を反射し、ロッドレンズアレイ10を通過してイメージセンサー9に照射される。このイメージセンサー9から読み出し回路を用いて原稿7の情報が読み出されるわけであるが、読み出し方式には、リアルタイム方式と電荷蓄積方式の2方式がある。

【0012】図4の(A)はリアルタイム方式の読み出し回路の1例を示す回路図であり、図4の(B)は電荷

蓄積方式の読み出し回路の1例を示す回路図である。

【0013】図4の(A)においてイメージセンサー9の各感光素子17は各感光素子17の一方に直列にブロッキングダイオード15の陰極を接続し、他方に切替スイッチ16を個別電極14を介して接続し、ブロッキングダイオード15の陽極側を共通電極13に接続する。共通電極13は電源11、負荷抵抗12、電流検知手段18を介して、切替スイッチ16の他方と共通に接続される。リアルタイム方式は上記回路構成により、切替スイッチ16を順次切換えることによって、感光素子17の抵抗変化を電流変化に変換し、電流検知手段18によって光電変換出力信号として取り出すものである。

【0014】次に、本発明のイメージセンサーの構成の1例を説明すると、図1の(A)～(D)は構成の1例を説明するための概略的部分構成図である。感光素子の光導電膜の構成例として、図1の(A)及び(B)に単層方式、図1の(C)及び(D)に積層方式を示した。

【0015】単層方式は同一光導電層1内に本発明における光導電材料を分散させて層形成する場合に用い、積層方式は本発明における光導電材料を各光導電層(ここでは第一の光導電層1aと第二の光導電層1bの2層)ごとに組成比、材質等を変えて層形成する場合に用いられるものである。

【0016】感光素子の構成としては、図1の(A)及び(C)に示したブレナー方式と図1の(B)及び

(D)に示したサンドイッチ方式とがある。サンドイッチ方式は絶縁性基板3上において、上部電極2aと下部電極2b間に光導電層1または光導電層1a、1bを挟んだものであり、サンドイッチ方式は光導電層厚が電極間隔となるため電極間隔を高精度、かつ、容易に制御できる長所がある。一方、ブレナー方式は絶縁性基板3上で電極2を同時に形成するものであり、サンドイッチ方式に比して耐ピンホール特性に優れ、電極を1回の工程で作成できるので工程が容易化できる長所がある。

【0017】次に、感光素子を構成する材料及び処方について説明すると、本発明のイメージセンサーに用いる絶縁性基板としては、例えば基板側から受光する場合には透光性のガラス、セラミック、プラスチックまたはこれ等を組み合わせたものを用いる。なお、基板上に形成される光導電膜側から光照射する場合は、非透光性の絶縁性基板でもよく、また金属等の非絶縁性の基板上に絶縁処理された基板であってもよい。

【0018】絶縁性基板上に設置されるセンサー駆動用の個別電極、共通電極としては、例えばアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛、スズ、銀、金、モリブデン、タングステン等の金属膜、これ等金属及び合金2種以上の多層膜が用いられ、必要に応じて、ITO、酸化インジウム等の透光性導電膜が用いられる。これ等の導電膜はスパッター法、蒸着法、CVD法等の方法により

成膜され、成膜後にフォトリソグラフィ等の方法により所望の形状の電極に形成される。また、工業的にもよく知られているマスク蒸着法、スクリーン印刷法、リフトオフ法等の方法により電極を形成することもできる。導電膜の膜厚は0.001~10 μ mがよく、更に好ましくは0.01~5 μ mがよい。

【0019】個別電極と共通電極が基板上に平面的に設置されるプレーナー型(図1の(A)及び(C)図示)の場合は、絶縁性基板上に光導電膜形成後、電極を積層させてイメージセンサーを作成する。一方、基板上に上部電極、光導電膜、下部電極と積層するサンドイッチ型(図1の(B)及び(D)図示)の場合は、下部電極を形成し、次に光導電膜を形成した後、上部電極を前での材料及び方法で積層させてイメージセンサーを作成する。上部電極及び下部電極の材料は同一である必要はなく、光導電膜の特性を妨げないものが望ましい。

【0020】光導電膜は、絶縁性樹脂及びオキシチタニウムフタロシアニンと一般式(1)で示されるスチルベン化合物または一般式(2)で示されるフルオレン化合物の少なくとも一方とを有効成分として含有する。前述のように、光導電膜が同一層内に樹脂中に分散されたオキシチタニウムフタロシアニンと前記スチルベン化合物または前記フルオレン化合物の少なくとも一方とを含有する単層方式、光導電膜が樹脂中に分散されたオキシチタニウムフタロシアニンを含有する層と樹脂中に前記スチルベン化合物または前記フルオレン化合物の少なくとも一方とを含有する層の積層構造により構成される積層方式等の光導電膜がある。

【0021】光導電膜に用いる絶縁性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド、ポリイミド、ブチラル樹脂、ベンザール樹脂等が挙げられ、成膜性、感光素子としての電気的特性等から選択される。また、これ等樹脂固有の特性を補う目的で2種以上の絶縁性樹脂を用いたり、可塑剤、酸化防止剤等を混合することも可能である。

【0022】光導電膜が単層方式の場合、使用されるオキシチタニウムフタロシアニン及び前記スチルベン化合物または前記フルオレン化合物の少なくとも一方と絶縁性樹脂との混合重量比を示す。

オキシチタニウムフタロシアニン/絶縁性樹脂: 1/5~5/1

前記スチルベン化合物・前記フルオレン化合物/絶縁性樹脂: 1/5~2/1

【0023】光導電膜が積層方式の場合、使用されるオキシチタニウムフタロシアニン及び前記スチルベン化合物または前記フルオレン化合物の少なくとも一方と絶縁性樹脂との混合重量比を示す。

オキシチタニウムフタロシアニン/絶縁性樹脂: 1/10~10/1

前記スチルベン化合物・前記フルオレン化合物/絶縁性樹脂: 1/5~2/1

前記スチルベン化合物と前記フルオレン化合物とを混合して使用する場合、使用されるゼンキスチルベン化合物と前記フルオレン化合物との混合比を示す。

前記スチルベン化合物/前記フルオレン化合物: 1/99~99/1

【0024】オキシチタニウムフタロシアニン及び前記スチルベン化合物・前記フルオレン化合物の絶縁性樹脂に対する混合比率が多すぎると光導電膜と電極及び絶縁性基板との密着性が低下し、信頼性が損なわれる。また、少なすぎると光導電率が小さくなり、SN比(光電流/暗電流)を上げることができない。

【0025】光導電膜の膜厚は単層方式においては0.1~5 μ m、好ましくは0.2~2 μ mがよく、光導電膜が積層方式においては、オキシチタニウムフタロシアニン層の膜厚は0.1~2 μ m、好ましくは0.05~1 μ mがよく、前記スチルベン化合物または前記フルオレン化合物の少なくとも一方を含有する層は0.5~50 μ m、好ましくは1~20 μ mがよい。光導電膜の各層は、例えばディッピング法、ドクターブレード法、スプレー法、ロールコート法等の塗布方法により容易に形成することができる。

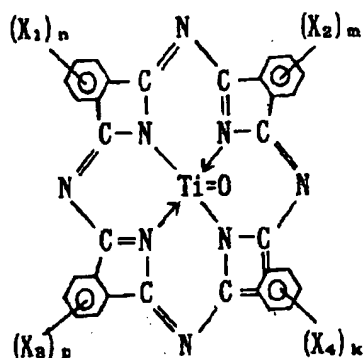
【0026】本発明においては光導電膜にはオキシチタニウムフタロシアニン及び前記スチルベン化合物及びまたは前記フルオレン化合物を混合し、相互の特性を補うことも可能である。また、各種特性の向上及び安定化を図るために他の添加物を加えてもよい。また、光導電層を環境及び外力から守るための保護層及びビット間分離の機能を有する光遮断層等を光導電膜上に設けることもできる。また、絶縁性基板及び電極との密着性改善及び光導電膜と電極間の電気的改質のために電極及び絶縁性基板と光導電層との間に新たな層を設けることも可能である。

【0027】本発明において用いられるオキシチタニウムフタロシアニンは α 型(特開昭61-239248号公報)、A型(特開昭62-67094号公報)等を用いることができるが、I型(特開平3-128973号公報)を用いることがより望ましい。

【0028】本発明において用いられるI型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折パターンは、図6に示すようにブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° の位置に強いピークを示す。上記ピークはピーク強度の強い上位4点を採ったものであり、主要なピークとなっている。

【0029】オキシチタニウムフタロシアニンの構造は下記式で表される。

【化9】



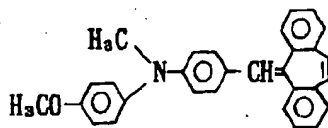
式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は塩素原子または臭素原子を表わし、 k 、 m 、 n 及び p は 0~4 の整数である。

【0032】本発明において用いられる一般式(1)で示されるスチルベン化合物と一般式(2)で示されるフルオレン化合物の具体例を表1~7に掲げる。

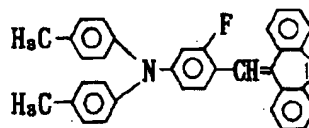
【0033】

【表1】

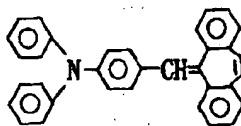
化合物例1



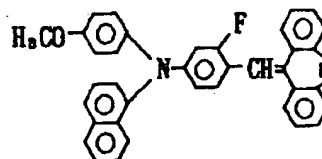
化合物例2



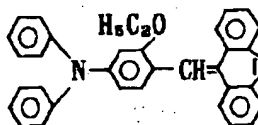
化合物例3



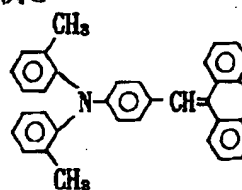
化合物例4



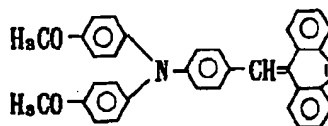
化合物例5



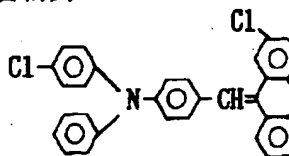
化合物例6



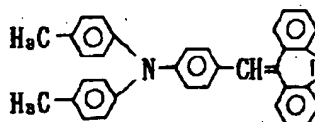
化合物例7



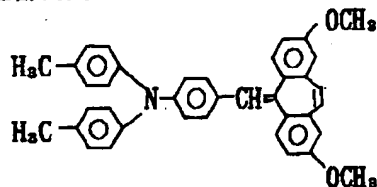
化合物例8



化合物例9

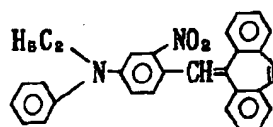


化合物例10

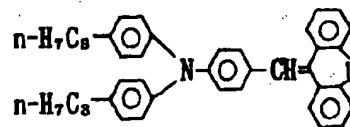


【表2】

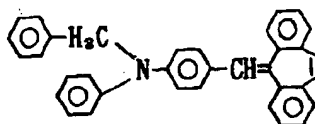
化合物例 1 1



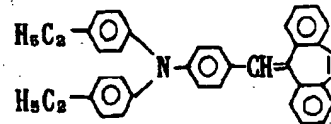
化合物例 1 2



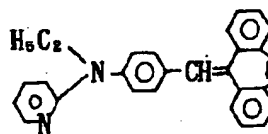
化合物例 1 3



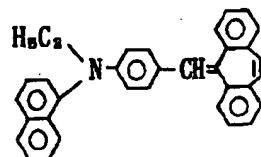
化合物例 1 4



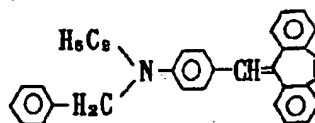
化合物例 1 5



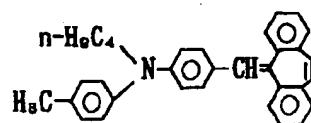
化合物例 1 6



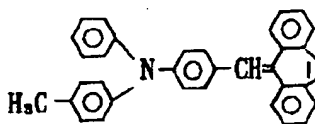
化合物例 1 7



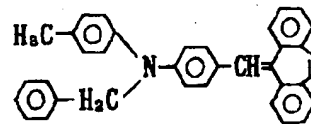
化合物例 1 8



化合物例 1 9

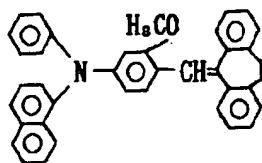


化合物例 2 0

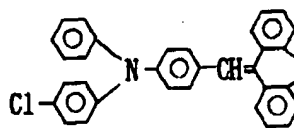


【表 3】

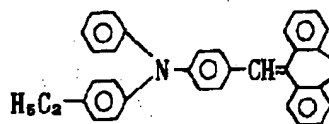
化合物例 2 1



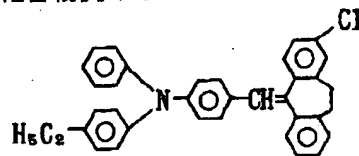
化合物例 2 2



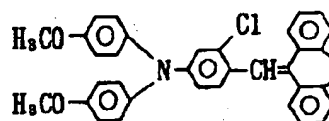
化合物例 2 3



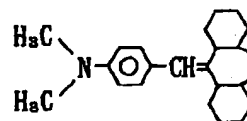
化合物例 2 4



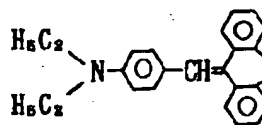
化合物例 2 5



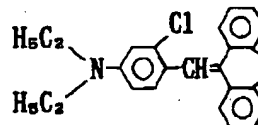
化合物例 2 6



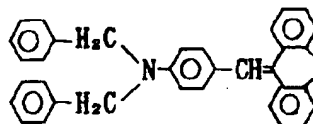
化合物例 2 7



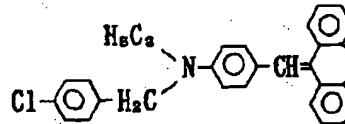
化合物例 2 8



化合物例 2 9

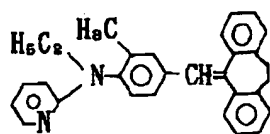


化合物例 3 0

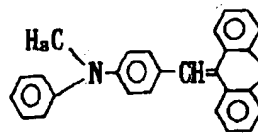


【表 4】

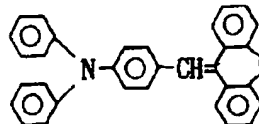
化合物例 3 1



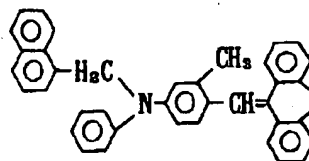
化合物例 3 2



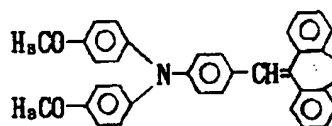
化合物例 3 3



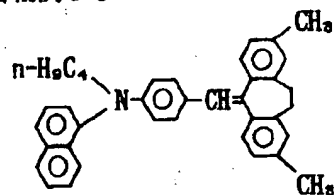
化合物例 3 4



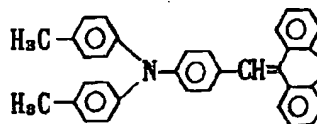
化合物例 3 5



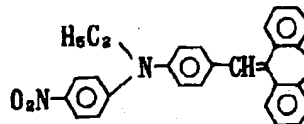
化合物例 3 6



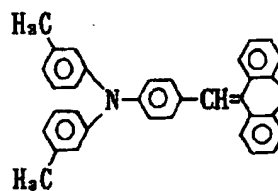
化合物例 3 7



化合物例 3 8

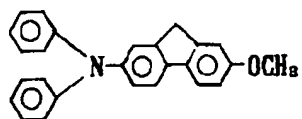


化合物例 3 9

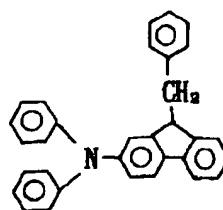


【表 5】

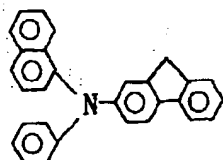
化合物例 4 0



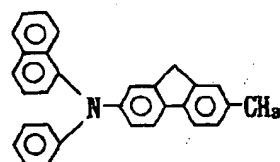
化合物例 4 1



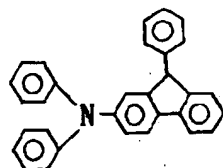
化合物例 4 2



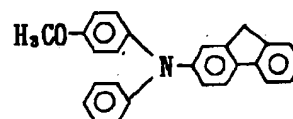
化合物例 4 3



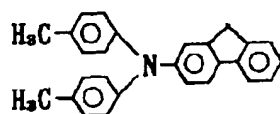
化合物例 4 4



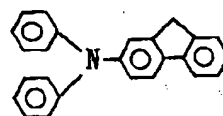
化合物例 4 5



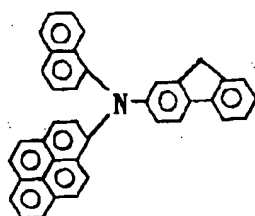
化合物例 4 6



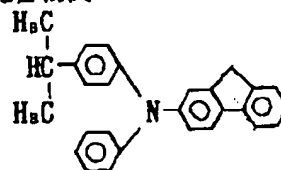
化合物例 4 7



化合物例 4 8

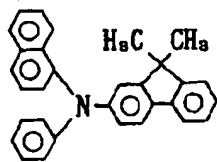


化合物例 4 9

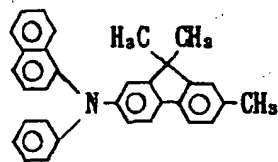


【表 6】

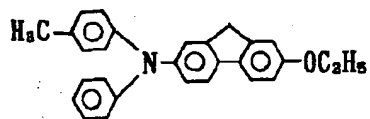
化合物例 5 0



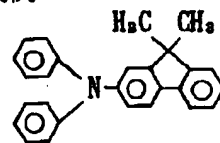
化合物例 5 1



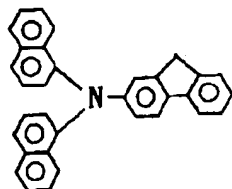
化合物例 5 2



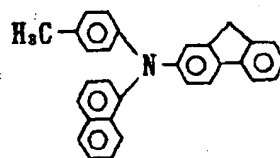
化合物例 5 3



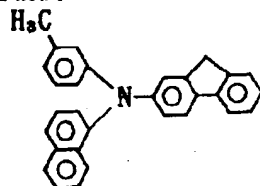
化合物例 5 4



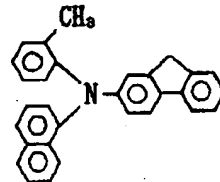
化合物例 5 5



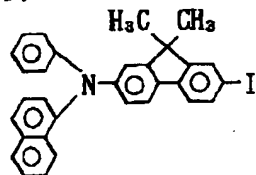
化合物例 5 6



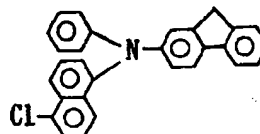
化合物例 5 7



化合物例 5 8

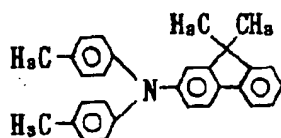


化合物例 5 9

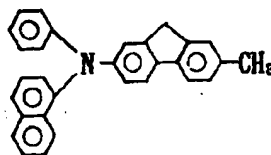


【表 7】

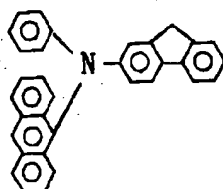
化合物例60



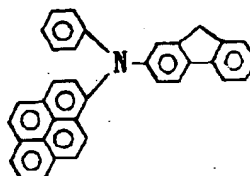
化合物例61



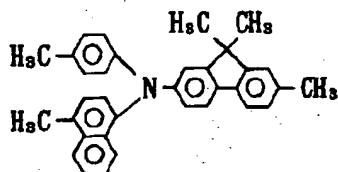
化合物例62



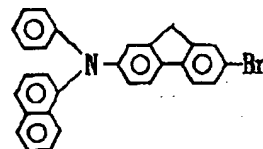
化合物例63



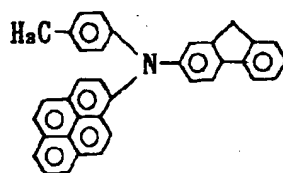
化合物例64



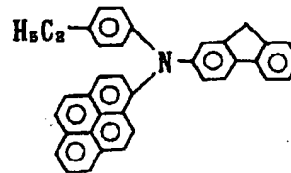
化合物例65



化合物例66



化合物例67



【0034】

【発明の実施の形態】本発明のイメージセンサーは次のようにして製造される。

【0035】ポリアミド樹脂、編成ポリアミド樹脂、メタノール及びn-ブチルアルコールの溶液を調製し、この溶液をマイラー基板上に図2の(A)に示した共通電極、個別電極となる In_2O_3 電極5及び6を有する基板上に塗布し、乾燥し、次に、I型オキシチタニウムフタロシアニン、化合物例3のスチルベン化合物、ポリビニルブチラール、シクロヘキサノンを混合し、サンドミルにて十分に分散を行い、更にテトラヒドロフランで希釈し、光導電膜用塗料を調製した。この塗料をポリアミド樹脂層を形成したマイラー基板上にディッピング法にて塗布し、乾燥し光導電膜を形成し、イメージセンサーを作成した。

【0036】

【実施例】

実施例1

ポリアミド(商品名CM-8000、東レ(株)製)4

重量部、編成ポリアミド(商品名EF-30T、帝国化学(株)製)6重量部、メタノール60重量部及びn-ブチルアルコール30重量部の溶液を調製し、次いで、この溶液をマイラー基板上に図2の(A)に示した共通電極、個別電極となる In_2O_3 電極5及び6を有する基板上に塗布し、乾燥後の膜厚を $0.3\mu\text{m}$ とした。

【0037】次に、I型オキシチタニウムフタロシアニン15重量部、化合物例3のスチルベン化合物10重量部、ポリビニルブチラール15重量部、シクロヘキサノン65重量部を混合し、サンドミルにて十分に分散を行った。更にテトラヒドロフランで希釈、固形分濃度を2重量%とし、光導電膜用塗料を調製した。この塗料をポリアミド層を形成したマイラー基板上にディッピング法にて塗布し、乾燥後の膜厚を $8\mu\text{m}$ とし、光導電膜4を形成し、イメージセンサー(No. 1)を作成した。なお、本実施例では電極、光導電膜の積層順が図1の(A)及び(C)とは逆になっている。

【0038】実施例2

実施例1において用いたスチルベン化合物に代えて、化

化合物例53のフルオレン化合物を用いた他は、実施例1と同様な方法でイメージセンサー（No. 2）を作成した。

【0039】実施例3

実施例1において用いたI型オキシチタニウムフタロシアニン（図7にX線回折図を示す）とスチルベン化合物に代えて、 α 型オキシチタニウムフタロシアニンと化合物例60のフルオレン化合物を用いた他は、実施例1と同様な方法でイメージセンサー（No. 3）を作成した。

【0040】比較例1

実施例1と同様にして、 In_2O_3 電極の形成された基板上に0.3 μm 厚のポリアミド層を形成した。次に、実施例1で使用したと同じI型オキシチタニウムフタロシアニン15重量部、ポリビニルブチラール15重量部、シクロヘキサノン65重量部を混合し、サンドミルにて十分に分散を行った。更にテトラヒドロフランで希釈、固形分濃度を2重量%とし、光導電膜用塗料を調製した。実施例1と同様の方法で光導電膜を塗布し、乾燥後の膜厚8 μm とし、比較イメージセンサー（No. 4）を作成した。

【0041】比較例2

比較例1において用いたI型オキシチタニウムフタロシアニンに代えて α 型オキシチタニウムフタロシアニンをを用いた他は、比較例1と同様の方法で比較イメージセンサー（No. 5）を作成した。

【0042】実施例4

マイラー基板上に図2の（B）に示した個別電極となるアルミニウム電極6aを有する基板を作成し、次に、I型オキシチタニウムフタロシアニン15重量部、ポリビニルブチラール5重量部、シクロヘキサノン85重量部を混合し、サンドミルにて十分に分散を行った。更にテトラヒドロフランで希釈、固形分濃度を1重量%とし、I型オキシチタニウムフタロシアニン塗料を調製した。アルミニウム電極6aを有する基板上にI型オキシチタニウムフタロシアニン塗料を塗布、乾燥して0.2 μm 厚のI型オキシチタニウムフタロシアニン層を形成した。

【0043】次に、化合物例9のスチルベン化合物10重量部、ポリカーボネート（商品名パンライトL-1250、帝人化成（株）製）10重量部及びテトラヒドロフラン50重量部を溶解し、スチルベン化合物塗料を調製し、この塗料を先のI型オキシチタニウムフタロシアニン層の上に塗布、乾燥して8 μm のスチルベン化合物層を形成した。

【0044】更にスチルベン化合物層上に図2の（B）に示した共通電極となる In_2O_3 電極5aを蒸着し、イメージセンサー（No. 6）を作成した。

【0045】実施例5

実施例4における化合物例9に代えて化合物例37のスチルベン化合物を用いた他は、実施例4と同様の方法でイメージセンサー（No. 7）を作成した。

【0046】実施例6

実施例4におけるI型オキシチタニウムフタロシアニンと化合物例9に代えてA型オキシチタニウムフタロシアニン（図8にX線回折図を示す）と化合物例66のフルオレン化合物を用いた他は、実施例4と同様の方法でイメージセンサー（No. 8）を作成した。

【0047】実施例7

実施例4における化合物例9に代えて、化合物例9のスチルベン化合物と化合物例60のフルオレン化合物を混合重量比1/9で混合したものを用いた他は、実施例4と同様の方法でイメージセンサー（No. 9）を作成した。

【0048】比較例3

実施例4と同様にアルミニウム電極パターンを有するマイラー基板を作成し、実施例4と同様にI型オキシチタニウムフタロシアニン層を塗布し、スチルベン層を設けず、図2の（B）の In_2O_3 共通電極を蒸着し、比較イメージセンサー（No. 10）を作成した。

【0049】比較例4

比較例3においてI型オキシチタニウムフタロシアニンに代えてA型オキシチタニウムフタロシアニンをを用いた他は、比較例3と同様にして比較イメージセンサー（No. 11）を作成した。

【0050】No. 1~11のイメージセンサーについて、SN比（光電流/暗電流）、繰り返し200回使用後のSN比、強露光1500ルクス、5分間照射後のSN比及び光応答速度（立上がり時間：Tu、立下がり時間：Td）を表8~10に示す。

【0051】ただし、実施例1、2、3、比較例1、2の感光素子構造はプレナー型、実施例4、5、6、7、比較例3、4の感光素子構造はサンドイッチ型であり、個別電極間距離は10 μm 、電極膜厚0.5 μm である。

【0052】SN比は感光素子に直流電圧を印加し、電界強度 $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ の電界下における光電流/暗電流で表わした。また、光応答速度は $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ における光電流波形（図5参照）よりTu、Tdを求めた。ここで、図5に示すように、Tuは光電流が最大電流値の10%から90%になるまでの時間、Tdは光電流が最大電流値の90%から10%になるまでの時間をいう。SN比、光応答速度共に測定時の照射光量はタングステンランプで200ルクスである。

【0053】

【表8】

	イ-7279- No.	特性値	初 期	繰り返し 200回後	強露光後 1500ルクス× 5分間
実施例1	No. 1	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	3.0×10^{-8} 3.2×10^{-11} 9.4×10^2	3.3×10^{-8} 4.7×10^{-11} 7.0×10^2	4.0×10^{-8} 6.2×10^{-11} 6.5×10^2
実施例2	No. 2	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	3.2×10^{-8} 3.6×10^{-11} 8.8×10^2	3.5×10^{-8} 4.2×10^{-11} 8.3×10^2	4.1×10^{-8} 6.8×10^{-11} 6.0×10^2
実施例3	No. 3	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	4.8×10^{-9} 3.2×10^{-11} 1.5×10^2	6.5×10^{-9} 5.0×10^{-11} 1.3×10^2	6.9×10^{-9} 6.3×10^{-11} 1.1×10^2
比較例1	No. 4	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	2.2×10^{-9} 3.6×10^{-11} 6.1×10	2.4×10^{-9} 5.3×10^{-11} 4.5×10	2.7×10^{-9} 6.8×10^{-11} 4.0×10
比較例2	No. 5	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	1.4×10^{-10} 5.2×10^{-12} 2.6×10	1.9×10^{-10} 1.2×10^{-11} 1.6×10	2.3×10^{-10} 2.3×10^{-11} 1.0×10

【表9】

	イ-7279- No.	特性値	初 期	繰り返し 200回後	強露光後 1500ルクス× 5分間
実施例4	No. 6	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	1.4×10^{-7} 5.2×10^{-11} 2.7×10^2	1.8×10^{-7} 7.2×10^{-11} 2.5×10^2	2.1×10^{-7} 9.1×10^{-11} 2.3×10^2
実施例5	No. 7	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	3.2×10^{-8} 2.2×10^{-11} 1.5×10^2	3.6×10^{-8} 2.8×10^{-11} 1.3×10^2	4.0×10^{-8} 3.6×10^{-11} 1.1×10^2
実施例6	No. 8	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	6.9×10^{-9} 3.2×10^{-11} 2.2×10^2	8.5×10^{-9} 4.3×10^{-11} 2.0×10^2	9.5×10^{-9} 5.5×10^{-11} 1.7×10^2
実施例7	No. 9	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	5.5×10^{-9} 3.6×10^{-11} 1.5×10^2	8.2×10^{-9} 6.7×10^{-11} 1.2×10^2	9.5×10^{-9} 5.5×10^{-11} 1.7×10^2
比較例3	No. 10	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	6.2×10^{-9} 5.9×10^{-11} 9.0×10	6.8×10^{-9} 9.1×10^{-11} 7.5×10	7.1×10^{-9} 9.7×10^{-11} 7.3×10
比較例4	No. 11	光電流 (A) 暗電流 (A) SN比	5.3×10^{-10} 4.4×10^{-12} 1.2×10	5.7×10^{-10} 5.2×10^{-11} 1.1×10	6.3×10^{-10} 7.0×10^{-11} 0.9×10

【表10】

	イメ-ジセンサ- No.	応答速度	
		立ち上がり時間 T _u	立ち下がり時間 T _d
実施例 1	No. 1	40 msec	35 msec
実施例 2	No. 2	35 msec	30 msec
実施例 3	No. 3	50 msec	35 msec
比較例 1	No. 4	120 msec	110 msec
比較例 2	No. 5	150 msec	125 msec
実施例 4	No. 6	20 msec	20 msec
実施例 5	No. 7	20 msec	20 msec
実施例 6	No. 8	35 msec	25 msec
実施例 7	No. 9	20 msec	20 msec
比較例 3	No. 10	150 msec	115 msec
比較例 4	No. 11	200 msec	130 msec

【0053】表8～10において、イメージセンサーNo. 1、No. 2及びNo. 3はオキシチタニウムフタロシアニンとスチルベン化合物及びまたはフルオレン化合物とを同一層に分散させた単層方式を用いたが、スチルベン化合物及びまたはフルオレン化合物を含まない比較イメージセンサーNo. 4、No. 5、No. 10及びNo. 11より優れ、高感度のSN比、繰り返し特性、耐強露光性能を示すことが知られる。特に積層方式であるNo. 6、No. 7及びNo. 8及びNo. 9では 10^3 台のSN比が得られ、改善効果は著しい。応答速度においても各実施例のイメージセンサーは比較例のイメージセンサーと比べ改善効果は歴然としており、本発明における特定のオキシチタニウムフタロシアニンと特定のスチルベン化合物及びまたは特定のフルオレン化合物とを有効成分とする効果は明らかである。また、特にI型オキシチタニウムフタロシアニンと特定のスチルベン化合物及びまたは特定のフルオレン化合物を用いたNo. 1、No. 2、No. 6、No. 7及びNo. 9において、その効果は顕著である。

【0054】

【発明の効果】本発明のイメージセンサーは、光導電膜の大面积な成膜が可能であり、その結果、長尺な等倍型イメージセンサーを作成することが可能となる。更にまた特定のオキシチタニウムフタロシアニンと特定のスチルベン化合物及びまたは特定のフルオレン化合物を用いることにより、SN比、繰り返し特性、耐強露光性に優れた有機感光素子が得られるという顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のイメージセンサーの1構成例を説明するための概略的部分構成図である。

【図2】本発明のイメージセンサーのアレイ状構成を示す概略的平面図である。

【図3】本発明のイメージセンサーを用いた画像読み取り装置の1例を示す概略的構成図である。

【図4】読み出し回路の1例を示す回路図である。

【図5】 5×10^4 V/cmの電界下における光電流の波形図である。

【図6】I型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図7】 α 型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

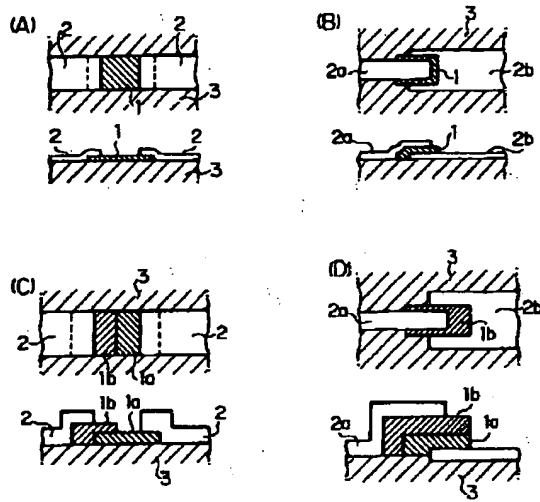
【図8】A型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

【符号の説明】

- 1 光導電層
- 1a 光導電層
- 1b 光導電層
- 2 電極
- 2a 上部電極
- 2b 下部電極
- 3 絶縁性基板
- 4 光導電膜
- 5 In_2O_3 電極
- 5a In_2O_3 電極
- 6 In_2O_3 電極
- 6a Al電極
- 7 原稿
- 8 光源
- 9 イメージセンサー
- 10 ロッドレンズアレイ
- 11 電源
- 12 負荷抵抗
- 13 共通電極
- 14 個別電極
- 15 ブロッキングダイオード
- 16 スイッチ
- 17 感光素子
- 18 電流検知手段
- 19 電界効果型トランジスター
- 20 コンデンサー
- 21 走査回路

【図 1】

本発明のイメージセンサーの1構成例を説明する概略的部分構成図



(A)、(B)は単層方式、(C)、(D)は積層方式

1、1a、1b：光導電膜

2：電極

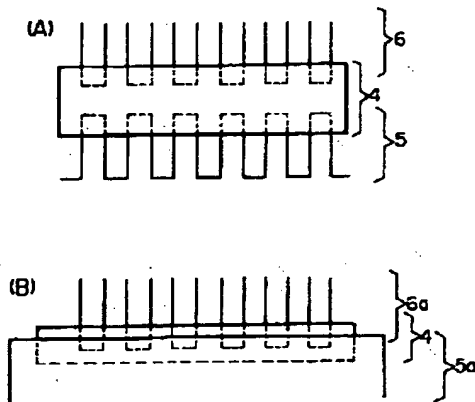
2a：上部電極

2b：下部電極

3：絶縁性基板

【図 2】

本発明のイメージセンサーのアレイ状構成を示す概略的平面図



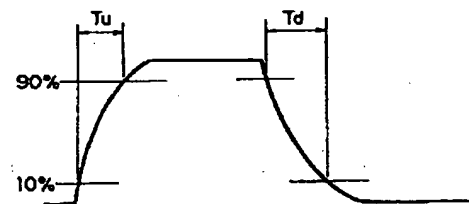
4：光導電膜

5、5a、6： In_2O_3 電極

6a：Al電極

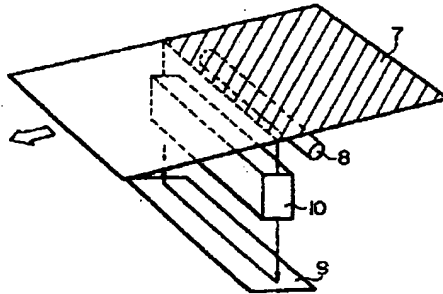
【図 5】

$5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ の電界下における光電流の波形図



【図 3】

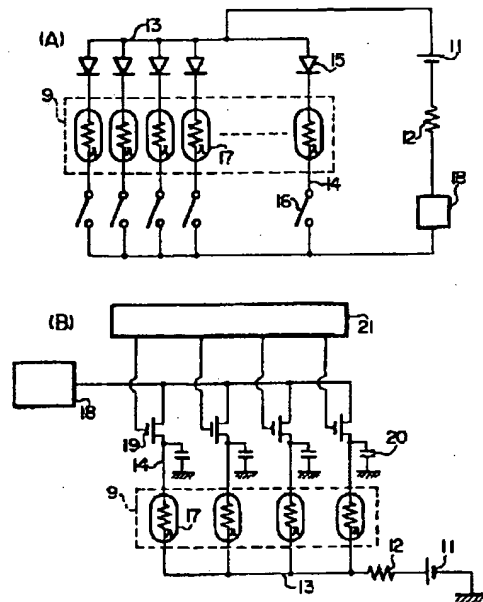
本発明のイメージセンサーを用いた画像読み取り装置の1例の概略的構成図



- 7: 原稿
- 8: 光源
- 9: イメージセンサー
- 10: ロッドレンズアレイ

【図 4】

読み出し回路例の回路図



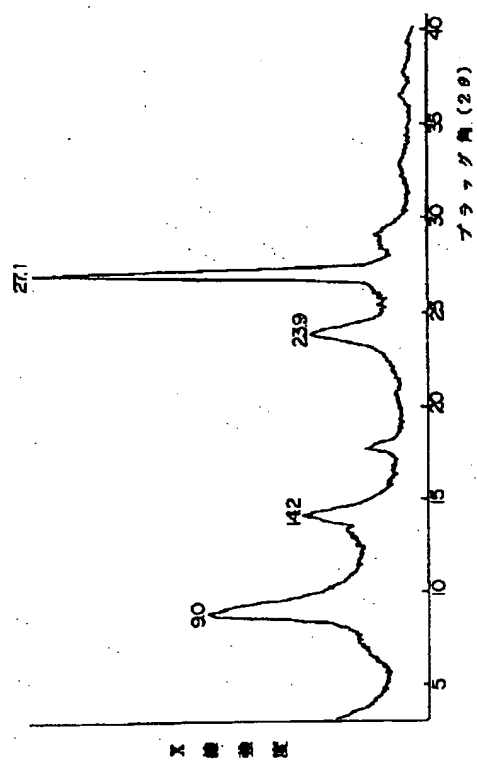
(A) はリアルタイム方式の読み出し回路の1例を示す回路図

(B) は電荷蓄積方式の読み出し回路の1例を示す回路図

- 11: 電源 12: 負荷抵抗 13: 共通電極 14: 個別電極
- 15: ブロッキングダイオード 16: スイッチ 17: 感光素子
- 18: 電流検知手段 19: 電界効果型トランジスタ
- 20: コンデンサー 21: 走査回路

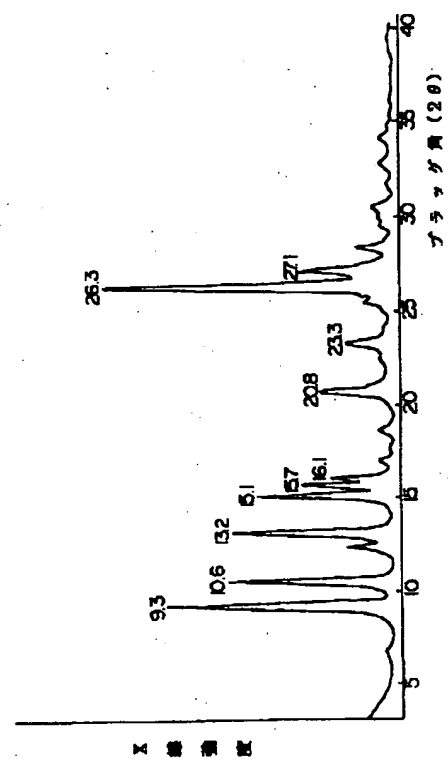
【図6】

I型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図



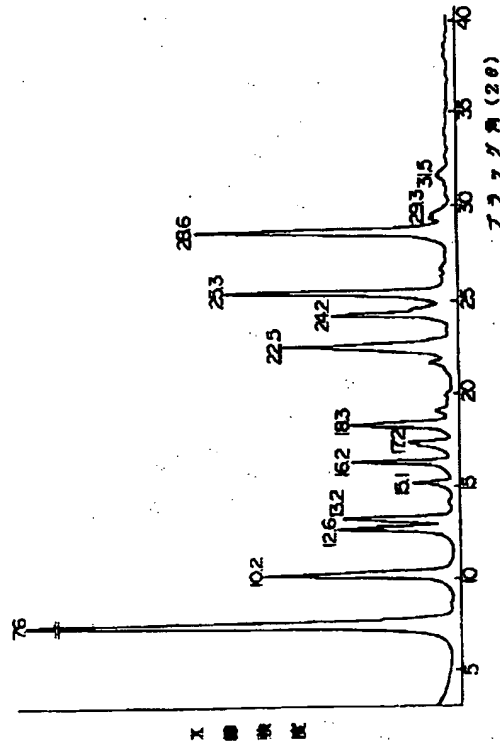
【図8】

A型オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図



【図 7】

α-ヒオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 1 L 27/146
51/10
31/08

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 27/14
31/08

技術表示箇所

C
T

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 9[1997]-101200

Job No.: 166-101329

Ref.: JP09101200A

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 9[1997]-101200

Int. Cl.⁶: G 01 J 1/48
1/42
1/44
G 03 G 5/06
H 01 L 27/146
51/10
31/08
H 01 L 27/14

Filing No.: Hei 7[1995]-282389

Filing Date: October 5, 1995

Publication Date: April 15, 1997

No. of Claims: 10 (Total of 19 pages; FD)

Examination Request: Not filed

IMAGE SENSOR

Inventor: Itaru Yamasaki
Canon Inc.
3-30-2 Shimomaruko, Ota-ku, Tokyo

Applicant: 000001007
Canon Inc.
3-30-2 Shimomaruko, Ota-ku, Tokyo

Agent: Tamotsu Kano, patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

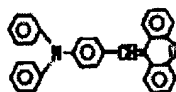
Abstract

Purpose

To provide a type of image sensor having the width of the document to enable direct reading.

Constitution

A type of image sensor characterized by the following facts: the image sensor has at least individual electrodes, a common electrode and photosensitive elements formed on an insulating substrate; in this image sensor, the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine and a compound having the following formula as effective components.

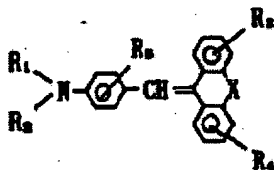


Claims

1. A type of image sensor characterized by the following facts: the image sensor has at least individual electrodes, a common electrode and photosensitive elements formed on an insulating substrate; in this image sensor, the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine and a compound having the following formula (1) as effective components:

Formula (1)

[Structure 1]

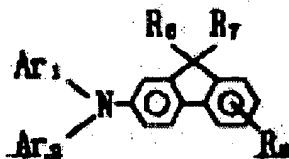


where, X represents $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ or $-\text{CH}=\text{CH}-$; R_1 and R_2 represent alkyl groups, aromatic ring groups or heterocyclic groups; R_3 and R_4 represent hydrogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups or halogen atoms; R_5 represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, halogen atom or nitro group.

2. A type of image sensor characterized by the following facts: the image sensor has at least individual electrodes, a common electrode and photosensitive elements formed on an insulating substrate; in this image sensor, the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine and a compound having the following formula (2) as effective components:

Formula (2)

[Structure 2]

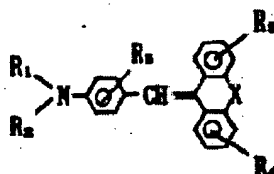


where, Ar₁ and Ar₂ represent optionally substituted aromatic rings; R₆ and R₇ represent hydrogen atoms, alkyl groups, aralkyl groups or aryl groups; R₈ represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, or halogen atom.

3. A type of image sensor characterized by the following facts: the image sensor has at least individual electrodes, a common electrode and photosensitive elements formed on an insulating substrate; in this image sensor, the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine, a compound having the following formula (1) and a compound having the following formula (2) as effective components.

Formula (1)

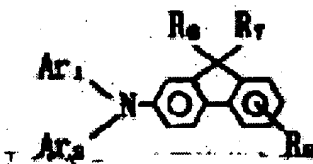
[Structure 3]



where, X represents -CH₂CH₂- or -CH=CH-; R₁ and R₂ represent alkyl groups, aromatic ring groups or heterocyclic groups; R₃ and R₄ represent a hydrogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups or halogen atoms; R₅ represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, halogen atom or nitro group:

Formula (2)

[Structure 4]



where, Ar₁ and Ar₂ represent optionally substituted aromatic rings; R₆ and R₇ represent hydrogen atoms, alkyl groups, aralkyl groups or aryl groups; R₈ represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, or halogen atom.

4. The image sensor described in Claim 1, 2 or 3 characterized by the fact that the oxytitanium phthalocyanine is an oxytitanium phthalocyanine of the I crystal type and has a high peak at a Bragg angle $2\theta \pm 2^\circ$ of 9.0° , 14.2° , 23.9° and 27.1° with respect to the characteristic CuK X-ray diffraction.

5. The image sensor described in Claim 1 characterized by the fact that the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine and a stilbene compound represented by formula (1) dispersed in the same layer.

6. The image sensor described in Claim 2 characterized by the fact that the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine and a fluorene compound represented by formula (2) dispersed in the same layer.

7. The image sensor described in Claim 3 characterized by the fact that the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine, a stilbene compound represented by formula (1) and a fluorene compound represented by formula (2) dispersed in the same layer.

8. The image sensor described in Claim 1 characterized by the fact that the photosensitive elements have a photoconductive film with a laminated structure composed of a layer containing dispersed oxytitanium phthalocyanine, and a layer containing a dispersed stilbene compound represented by formula (1).

9. The image sensor described in Claim 2 characterized by the fact that the photosensitive elements have a photoconductive film with a laminated structure composed of a layer containing dispersed oxytitanium phthalocyanine, and a layer containing a dispersed fluorene compound represented by formula (2).

10. The image sensor described in Claim 3 characterized by the fact that the photosensitive elements have a photoconductive film with a laminated structure composed of a layer containing dispersed oxytitanium phthalocyanine, a layer containing a dispersed fluorene compound represented by formula (2) dispersed in it, and a layer containing fluorene compound represented by formula (2).

Detailed explanation of the invention

[0001]

Technical field of the invention

The present invention pertains to a type of image sensor.

[0002]

Prior art

Image sensors with a photoconductive material in the photosensitive elements are small in size and highly reliable, and they can be mass-produced easily and cheaply. Consequently, they have been widely used in fax machines and other image reading devices.

[0003]

The prior art contains examples of photosensitive elements made of cadmium sulfide and amorphous silicon as described in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 59[1984]-54373, Sho 59[1984]-112651, Sho 59[1984]-110177, etc., and photosensitive elements made of P-C-Si

as described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 58[1983]-118116, as well as those made of CdSe, Se-As-Te, etc. in addition of cadmium sulfide and amorphous silicon as described in "Nikkei Electronics" (April 26, 1982).

[0004]

However, using the aforementioned photoconductive materials, it is difficult to form large photosensitive elements in image sensors due to problems in the film forming method, photosensitive characteristics, etc. When the document is read, it is necessary to make use of a contracting optical lens. In order to guarantee the focal distance, the overall size of the image read device increases, which is undesirable.

[0005]

Problems to be solved by the present invention

The purpose of the present invention is to provide a type of image sensor having the width of the document to enable direct reading.

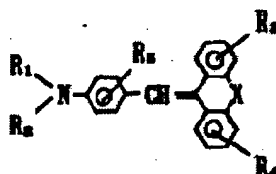
[0006]

Means to solve the problems

The present invention provides a type of image sensor characterized by the following facts: the image sensor has at least individual electrodes, a common electrode and photosensitive elements formed on an insulating substrate; in this image sensor, the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine and a compound having the following formula (1) as effective components:

Formula (1)

[Structure 7]



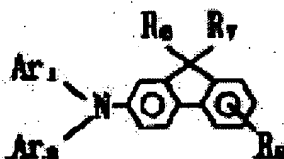
where, X represents $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ or $-\text{CH}=\text{CH}-$; R_1 and R_2 represent alkyl groups, aromatic ring groups or heterocyclic groups; R_3 and R_4 represent hydrogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups or halogen atoms; R_5 represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, halogen atom or nitro group.

[0007]

Also, the present invention provides a type of image sensor characterized by the following facts: the image sensor has at least individual electrodes, a common electrode and photosensitive elements formed on an insulating substrate; in this image sensor, the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine and a compound having following formula (2) as effective components:

Formula (2)

[Structure 8]



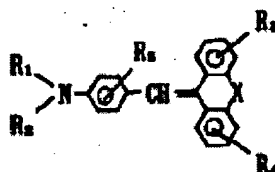
where, Ar₁ and Ar₂ represent optionally substituted aromatic rings; R₆ and R₇ represent hydrogen atoms, alkyl groups, aralkyl groups or aryl groups; R₈ represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, or halogen atom.

[0008]

In addition, the present invention provides a type of image sensor characterized by the following facts: the image sensor has at least individual electrodes, a common electrode and photosensitive elements formed on an insulating substrate; in this image sensor, the photosensitive elements have a photoconductive film containing oxytitanium phthalocyanine, a compound having following formula (1) and a compound having following formula (2) as effective components:

Formula (1)

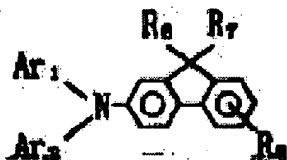
[Structure 5]



where, X represents -CH₂CH₂- or -CH=CH-; R₁ and R₂ represent alkyl groups, aromatic ring groups or heterocyclic groups; R₃ and R₄ represent hydrogen atoms, alkyl groups, alkoxy groups or halogen atoms; R₅ represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, halogen atom or nitro group.

Formula (2)

[Structure 6]



where, Ar₁ and Ar₂ represent optionally substituted aromatic rings; R₆ and R₇ represent hydrogen atoms, alkyl groups, aralkyl groups or aryl groups; R₈ represents a hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, or halogen atom.

[0009]

In the above representations, examples of alkyl groups include methyl, ethyl, propyl and other groups; examples of aralkyl groups include benzyl, phenethyl, naphthylmethyl, and other groups; examples of aromatic groups include phenyl, naphthyl, and other groups; examples of heterocyclic groups include pyridyl, quinolyl, thienyl, furyl, and other groups; examples of alkoxy groups include methoxy, ethoxy, propoxy, and other groups. These groups may have substituents, such as methyl, ethyl, propyl, and other alkyl groups, methoxy, ethoxy, propoxy, and other alkoxy groups, fluorine, chlorine, bromine, iodine, and other halogen atoms, and the nitro group. In addition, examples of the aromatic rings include benzene ring, and naphthalene.

[0010]

The present inventor researched the photoconductive material for the photosensitive elements using oxytitanium phthalocyanine in order to prepare the image sensor having the size of the document width that enables direct reading. As a result,, the following was found: compared with photoconductive films made of oxytitanium phthalocyanine alone, oxytitanium phthalocyanine and a stilbene compound and/or a fluorene compound, especially made of I-type oxytitanium phthalocyanine and a stilbene compound and/or fluorene compound, has a high mobility of carriers, improved response speed, a lower SN ratio in repeated use, and improved optical memory characteristics under intensive exposure, so that it can be better used as a photoconductive material for photosensitive elements. As a result, the present invention was reached.

[0011]

In the following, the constitution of the image reading device using the image sensor of the present invention will be explained. Figure 3 is a schematic diagram illustrating an example of the image reading device using the image sensor of the present invention. The image reading

device in this example has illuminating light source (8), rod lens array (10) as a light guiding system, and image sensor (9) having photosensitive elements set in an array configuration. Also, required but not shown are a read circuit and a scanning circuit for driving the image sensor. The light emitted from illuminating light source (8) is reflected from document (7), and it passes through rod lens array (10) and is irradiated on image sensor (9). The read circuit of said image sensor (9) is used to read the information of document (7). There are two systems for reading, that is, a real-time system and charge storage system.

[0012]

Figure 4(A) is a circuit diagram illustrating an example of the read circuit of the real-time system. Figure 4(B) is a circuit diagram illustrating an example of the read circuit of the charge storage system.

[0013]

In Figure 4(A), photosensitive elements (17) of image sensor (9) have an arrangement in which the cathodes of blocking diodes (15) are connected to one side of said photosensitive elements (17), and switches (16) are connected via individual electrodes (14) to the other side of said photosensitive elements. Also, the anodes of blocking diodes (15) are connected to common electrode (13). Said common electrode (13) is connected through power source (11), load resistor (12) and current detecting means (18) to the other side of switches (16). In the real-time system, with said circuit constitution, switches (16) switch sequentially so that a change in the resistance of photosensitive elements (17) is converted to a change in current, and the photoelectric conversion output signal is output with current detecting means (18).

[0014]

In the following, an example of the constitution of the image sensor of the present invention will be explained. Figures 1(A)-(D) are schematic diagrams illustrating portions of an example of the constitution. Examples of the constitution of the photoconductive film of the photosensitive elements include the single-layer system shown in Figures 1(A) and (B) and the laminated system shown in Figures 1(C) and (D).

[0015]

In the single-layer system, the photoconductive materials of the present invention are dispersed in the same photoconductive layer (1) to form the layer configuration. Conversely, in the laminated system, the compositions and types of the photoconductive materials of the present invention are different in different photoconductive layers (two layers, that is, first

photoconductive layer (1a) and second photoconductive layer (1b)) to form the layer configuration.

[0016]

As far as the constitution of the photosensitive elements is concerned, there are the following systems: the planar system shown in Figures 1(A) and (C), and the sandwich system shown in Figures 1(B) and (D). In the sandwich system, on insulating substrate (3), photoconductive layer (1) or photoconductive layers (1a), (1b) are sandwiched between upper electrode (2a) and lower electrode (2b) on insulating substrate (3). In the sandwich system, the thickness of the photoconductive layer becomes the interelectrode spacing, which can be controlled easily and at a high precision. This is an advantage. Conversely, in the planar system, the advantage is that electrodes (2) are formed at the same time on insulating substrate (3), and it has better pinhole resistance than the sandwich system, and as the electrodes can be formed in a single step of operation, the operation process becomes easier.

[0017]

In the following, the materials and composition for forming the photoconductive elements will be explained. The insulating substrate for the image sensor of the present invention may be made of transparent glass, ceramic, plastic material or their combination when light is to be received from the substrate side. Conversely, when light is to be irradiated from the side of the photoconductive film formed on the substrate, it may be an opaque insulating substrate, or a substrate prepared by insulating a noninsulating substrate made of metal or the like.

[0018]

The individual electrodes and common electrode set on the insulating substrate for driving the sensor may be made of aluminum, titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, lead, tin, silver, gold, molybdenum, tungsten, or other metal film, or laminated film composed of two or more layers of said metals or alloys. As needed, one may make use of ITO, indium oxide, or other transparent electroconductive film. This electroconductive film may be formed by means of sputtering, vapor deposition, CVD, etc. After film formation, photoetching or another method is adopted to form the electrodes in the desired shape. Also, one may adopt the industrial methods, such as mask vapor deposition, screen printing, lift-off, etc., to form the electrodes. The thickness of the electroconductive film should be in the range of 0.001-10 μm , or preferably in the range of 0.01-5 μm .

[0019]

For the planar type which has the individual electrodes and common electrode formed in a planar constitution on a substrate (as shown in Figures 1(A) and (C)), after the photoconductive film is formed on the insulating substrate, the electrodes are laminated to form the image sensor. Conversely, for the sandwich type that has upper electrodes, photoconductive film, and lower electrode laminated on a substrate (as shown in Figures 1(B) and (D)), after the lower electrode is formed and then the photoconductive film is formed, the upper electrode is laminated using the aforementioned material and by means of the aforementioned method to form the image sensor. The upper electrode and lower electrode may not be made of the same type of material, and it is preferred that the materials be selected so that they do not inhibit the characteristics of the photoconductive film.

[0020]

The photoconductive film contains the insulating resin, and it contains oxytitanium phthalocyanine, and the stilbene compound represented by formula (1) and/or the fluorene compound represented by formula (2) as the effective components. As explained above, the photoconductive film may be of the following systems: the single-layer system in which oxytitanium phthalocyanine and the stilbene compound and/or fluorene compound are dispersed in the resin in the same layer, and the laminated system in which a layer having oxytitanium phthalocyanine dispersed in the resin and a layer having the stilbene compound and/or fluorene compound dispersed in the resin are laminated.

[0021]

Examples of the insulating resins that may be used in the photoconductive film include epoxy resin, acrylic resin, styrene resin, polyester, polycarbonate, polyacrylate, polyamide, polyimide, butyral resin, benzal resin, etc., and they may be selected in consideration of the film-forming property, the electrical characteristics of the photosensitive element, etc. Also, one may make use of two or more types of the insulating resins to complement the intrinsic characteristics of the resins, and one may add plasticizer, oxidation inhibitor, etc.

[0022]

For the single-layer system of the photoconductive film, the mixing ratio by weight of oxytitanium phthalocyanine and the stilbene compound and/or fluorene compound to the insulating resin is as follows:

Oxytitanium phthalocyanine/insulating resin: 1/5-5/1

Stilbene compound and/or fluorene compound/insulating resin: 1/5-2/1

[0023]

For the laminated system of the photoconductive film, the mixing ratio by weight of oxytitanium phthalocyanine and the stilbene compound and/or fluorene compound to the insulating resin is as follows:

Oxytitanium phthalocyanine/insulating resin: 1/1-10/1

Stilbene compound and/or fluorene compound/insulating resin: 1/5-2/1

When the stilbene compound and fluorene compound are mixed for use, the mixing ratio of stilbene compound to fluorene compound is as follows:

Stilbene compound/said fluorene compound: 1/99-99/1

[0024]

If the mixing ratio of oxytitanium phthalocyanine and the stilbene compound and/or fluorene compound to the insulating resin is too large, the adhesion of the photoconductive film with electrodes and insulating substrate degrades, and the reliability becomes poor. Conversely, if said ratio is too small, the photoconductivity decreases and the SN ratio (photocurrent/dark current) cannot be increased.

[0025]

For the single-layer system, the thickness of the photoconductive film should be in the range of 0.1-5 μm , or preferably in the range of 0.2-2 μm . For the laminated system, the thickness of the oxytitanium phthalocyanine layer should be in the range of 0.1-2 μm , or preferably in the range of 0.05-1 μm , and the thickness of the layer containing the stilbene compound and/or the fluorene compound should be in the range of 0.5-50 μm , or preferably in the range of 1-20 μm . The layers of the photoconductive film can be formed easily using various methods, such as the dipping method, doctor blade method, spray method, roll coating method, etc.

[0026]

According to the present invention, the photoconductive film may have oxytitanium phthalocyanine and the stilbene compound and/or fluorene compound mixed with each other to complement characteristics. Also, one may add other additives to improve the various characteristics and stability. In addition, one may set a protective layer for protecting the photoconductive layer from the environment and external forces, and a light blocking layer or the like having an interpit separating function. Also, one may set a new layer between the electrodes as well as the insulating substrate and the photoconductive layer so as to improve the

adhesion to the insulating substrate and the electrodes and to improve the electrical characteristics between the photoconductive film and the electrodes.

[0027]

The types of oxytitanium phthalocyanine used in the present invention include α type (Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-239248), A-type (Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-67094), etc. Also, it is preferred that the I-type (Japanese Kokai Patent Application No. Hei 3[1991]-128973) be used.

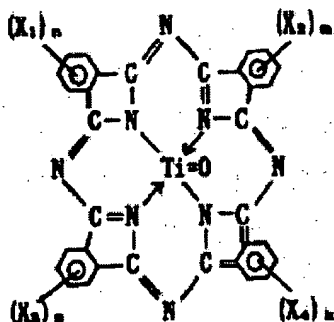
[0028]

As shown in Figure 6, the I-type oxytitanium phthalocyanine has an X-ray diffraction pattern with significant peaks at individual Bragg angle positions ($2\theta \pm 0.2^\circ$) of 9.0° , 14.2° , 23.9° , and 27.1° . These peaks are obtained by collecting the upper four points in the peak intensity, and they are the major peaks.

[0029]

The structure of oxytitanium phthalocyanine is represented by the following formula:

[Structure 9]



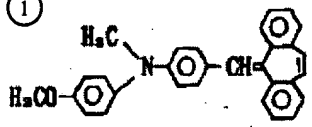
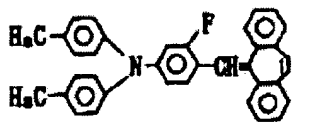
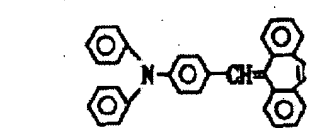
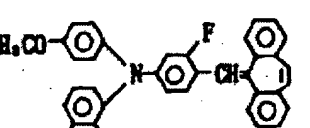
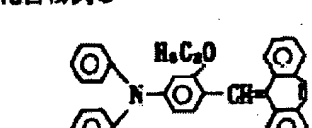
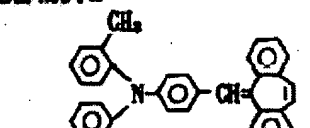
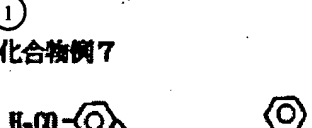
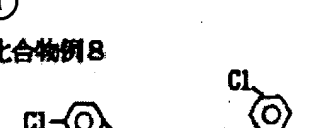
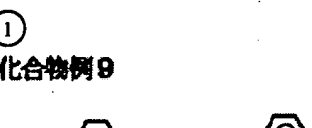
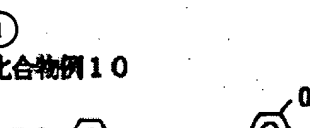
where, X_1 , X_2 , X_3 , and X_4 represent chlorine or bromine, and k , m , n and p represent integers of 0-4.

[0032] [sic; 0030]

Examples of the stilbene compounds represented by formula (1) and the fluorene compounds represented by formula (2) are listed in the following Tables 1-7.

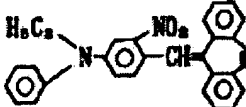
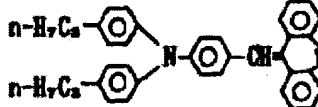
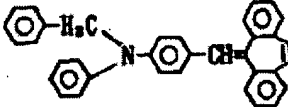
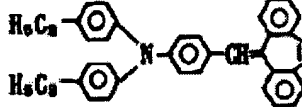
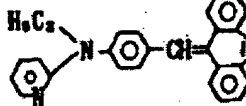
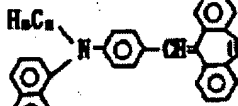
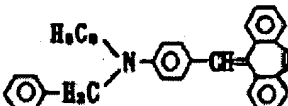
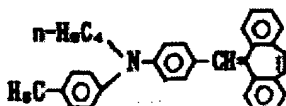
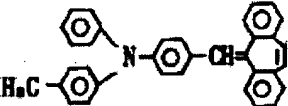
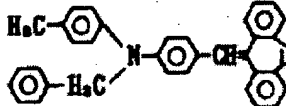
[0033]

Table 1

化合物例 1 ① 	① 化合物例 2 
① 化合物例 3 	① 化合物例 4 
① 化合物例 5 	① 化合物例 6 
① 化合物例 7 	① 化合物例 8 
① 化合物例 9 	① 化合物例 10 

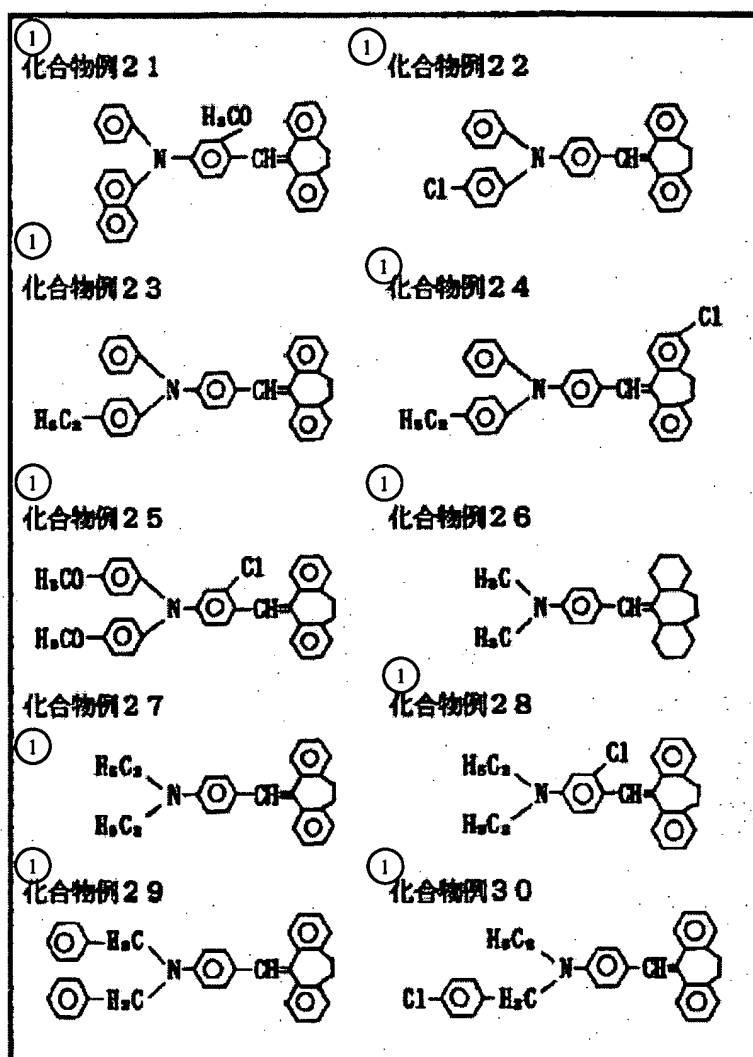
Key: 1 Compound example

Table 2

① 化合物例 11	① 化合物例 12
	
① 化合物例 13	① 化合物例 14
	
① 化合物例 15	① 化合物例 16
	
① 化合物例 17	① 化合物例 18
	
① 化合物例 19	① 化合物例 20
	

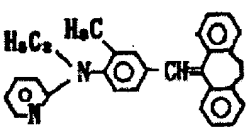
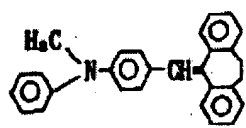
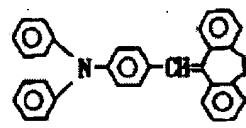
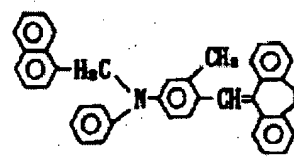
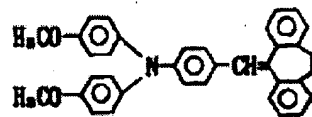
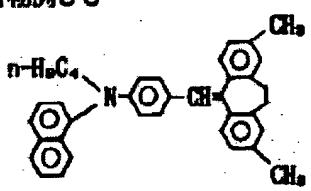
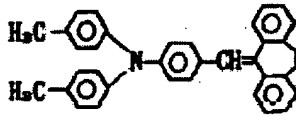
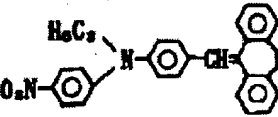
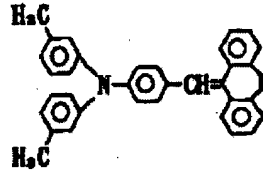
Key: 1 Compound example

Table 3



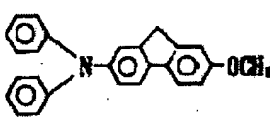
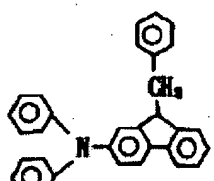
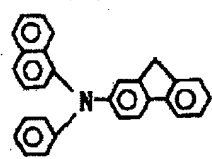
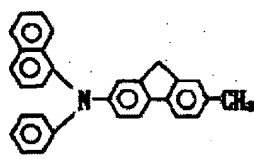
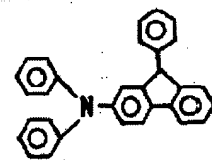
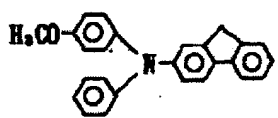
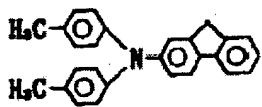
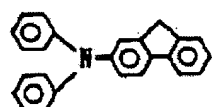
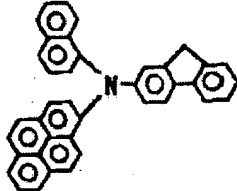
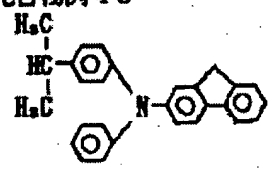
Key: 1 Compound example

Table 4

<p>① 化合物例 3 1</p> 	<p>① 化合物例 3 2</p> 
<p>① 化合物例 3 3</p> 	<p>① 化合物例 3 4</p> 
<p>① 化合物例 3 5</p> 	<p>① 化合物例 3 6</p> 
<p>① 化合物例 3 7</p> 	<p>① 化合物例 3 8</p> 
<p>① 化合物例 3 9</p> 	

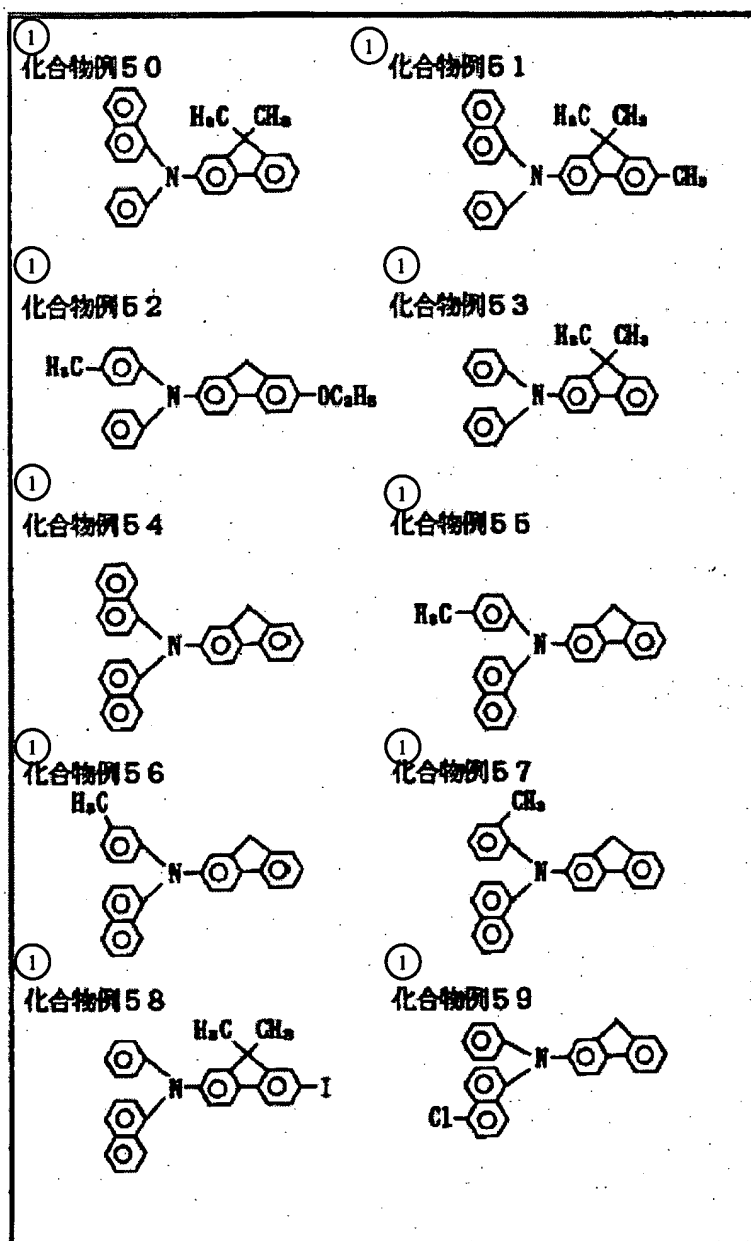
Key: ① Compound example

Table 5

<p>① 化合物例 4 0</p> 	<p>① 化合物例 4 1</p> 
<p>① 化合物例 4 2</p> 	<p>① 化合物例 4 3</p> 
<p>① 化合物例 4 4</p> 	<p>① 化合物例 4 5</p> 
<p>① 化合物例 4 6</p> 	<p>① 化合物例 4 7</p> 
<p>① 化合物例 4 8</p> 	<p>① 化合物例 4 9</p> 

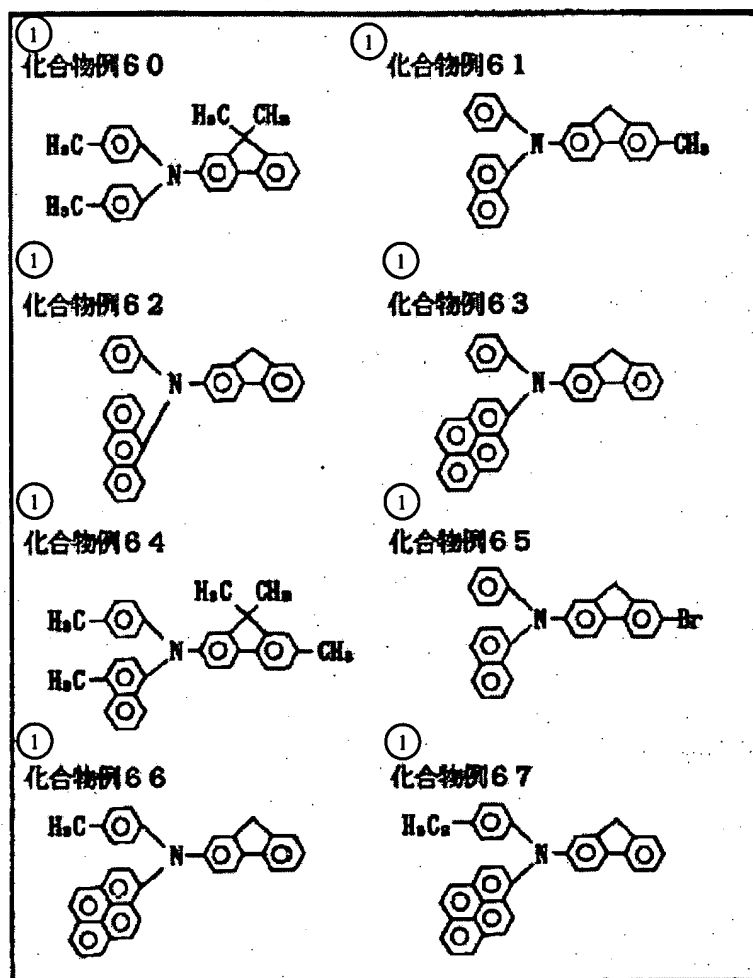
Key: 1 Compound example

Table 6



Key: ① Compound example

Table 7



Key: ① Compound example

[0034]

Embodiment of the invention

The image sensor of the present invention is manufactured as follows.

[0035]

A solution of polyamide resin, combined polyamide resin, methanol, and n-butyl alcohol was prepared, and the solution was coated and dried on a substrate with In_2O_3 electrodes (5) and (6) as the common electrode and individual electrodes as shown in Figure 2(A) on a mylar base material. Then, I-type oxytitanium phthalocyanine, stilbene compound example (3), polyvinylbutyral, and cyclohexanone were mixed, and the mixture was well dispersed by means of a sand mill. The mixture was then diluted with tetrahydrofuran to form a paint for forming the

photoconductive film. The paint was coated using the dipping method on the mylar substrate with a polyamide resin layer, and it was dried to form a photoconductive film. As a result, an image sensor was obtained.

[0036]

Application examples

Application Example 1

A solution was prepared from 4 parts by weight of polyamide (commercial name CM-8000, product of Toray Industries, Inc.), 6 parts by weight of combined polyamide (commercial name EF-30T, product of Teikoku Chemical Co., Ltd.), 60 parts by weight of methanol and 30 parts by weight of n-butyl alcohol. Then, the solution was coated on a substrate having In_2O_3 electrodes (5), (6) as the common electrode and individual electrodes shown in Figure 2(A) on a mylar base material, with a dried film thickness of 0.3 μm .

[0037]

Then, 15 parts by weight of I-type oxytitanium phthalocyanine, 10 parts by weight of stilbene compound example (3), 15 parts by weight of polyvinylbutyral, and 65 parts by weight of cyclohexanone were mixed, and mixture was well dispersed by means of a sand mill. The mixture was then diluted with tetrahydrofuran to form a paint for forming the photoconductive film with a solid component concentration of 2 wt%. The paint was coated using the dipping method on the mylar substrate with a polyamide resin layer, and it was dried to form photoconductive film (4) with a dried film thickness of 8 μm . As a result, image sensor (No. 1) was obtained. In this application example, the order of laminating the electrodes and photoconductive film is the reverse of that shown in Figures 1(A) and (C).

[0038]

Application Example 2

An image sensor (No. 2) was prepared using the same method as that in Application Example 1, except that instead of the stilbene compound used in Application Example 1, fluorene compound example 53 was used.

[0039]

Application Example 3

An image sensor (No. 3) was prepared using the same method as that in Application Example 1, except that instead of the I-type oxytitanium phthalocyanine (with X-ray diffraction

diagram shown in Figure 7) and the stilbene compound used in Application Example 1, α -type oxytitanium phthalocyanine and fluorene compound example 60 were used.

[0040]

Comparative Example 1

In the same way as in Application Example 1, a 0.3- μ m-thick polyamide layer was formed on a substrate with In_2O_3 electrodes. Then, 15 parts by weight of the I-type oxytitanium phthalocyanine of the same type as that used in Application Example 1, 15 parts by weight of polyvinylbutyral, and 65 parts by weight of cyclohexanone were mixed, and the mixture was well dispersed using a sand mill. Then, the mixture was diluted with tetrahydrofuran to form a paint for forming the photoconductive film with a solid component concentration of 2 wt%. Then, using the same method as in Application Example 1, the paint was coated to form a photoconductive film with a dried film thickness of 8 μ m. The obtained image sensor is image sensor No. 4 for comparison.

[0041]

Comparative Example 2

A comparative image sensor (No. 5) was prepared using the same method as that in Comparative Example 1, except that instead of the I-type oxytitanium phthalocyanine used in Comparative Example 1, α -type oxytitanium phthalocyanine was used.

[0042]

Application Example 4

A substrate was prepared by forming aluminum electrodes (6a) as individual electrodes as shown in Figure 2(B) on a mylar base material. Then, 15 parts by weight of the I-type oxytitanium phthalocyanine, 5 parts by weight of polyvinylbutyral, and 85 parts by weight of cyclohexanone were mixed, and the mixture was well dispersed using a sand mill. Then, the mixture was diluted with tetrahydrofuran to form a paint of the I-type oxytitanium phthalocyanine with a solid component concentration of 1 wt%. Then, the I-type oxytitanium phthalocyanine paint was coated and dried on a substrate with aluminum electrodes (6a), forming a 0.2- μ m-thick I-type oxytitanium phthalocyanine layer.

[0043]

Then, 10 parts by weight of stilbene compound example 9 and 10 parts by weight of polycarbonate (commercial name Panlite L-1250, product of Teijin Ltd.) were dissolved in 50 parts by weight of tetrahydrofuran to form a stilbene compound paint. This paint was coated and

dried on said I-type oxytitanium phthalocyanine layer to form an 8- μ m-thick stilbene compound layer.

[0044]

Then, on the stilbene compound layer, In_2O_3 electrodes (5a) as shown in Figure 2(B) were formed by vapor deposition, forming image sensor (No. 6).

[0045]

Application Example 5

Image sensor (No. 7) was prepared using the same method as that in Application Example 4, except that in place of compound example 9 used in Application Example 4, stilbene compound example 37 was used.

[0046]

Application Example 6

Image sensor (No. 8) was prepared using the same method as that in Application Example 4, except that in place of I-type oxytitanium phthalocyanine and compound example 9 used in Application Example 4, A-type oxytitanium phthalocyanine (with X-ray diffraction diagram shown in Figure 8) and fluorene compound example 66 were used.

[0047]

Application Example 7

Image sensor (No. 9) was prepared using the same method as that in Application Example 4, except that in place of compound example 9 used in Application Example 4, a mixture of the stilbene compound example 9 and the fluorene compound example 60 mixed at a weight ratio of 1/9 was used.

[0048]

Comparative Example 3

Just as in Application Example 4, a mylar substrate with an aluminum electrode pattern was prepared. Then, in the same way as in Application Example 4, an I-type oxytitanium phthalocyanine layer was coated. Without forming a stilbene compound layer, the In_2O_3 common electrode shown in Figure 2(B) was formed by vapor deposition, forming comparative image sensor (No. 10).

[0049]

Comparative Example 4

Comparative image sensor (No. 11) was prepared in the same way as in Comparative Example 3, except that in place of the I-type oxytitanium phthalocyanine used in Comparative Example 3, an A-type oxytitanium phthalocyanine was used.

[0050]

For image sensors Nos. 1-11, measurement was performed to determine SN ratio (photocurrent/dark current), SN ratio after 200 repeated rounds of use, SN ratio after illuminated under intense exposure at 1500 lux for 5 min, and the optical response speed (rise time: T_u , fall time: T_d), with results listed in Tables 8-10.

[0051]

The photoconductive element structure is of the planar type for the image sensors prepared in Application Examples 1, 2, 3 and Comparative Examples 1 and 2. The photoconductive element structure is of the sandwich type for the image sensors prepared in Application Example 4, 5, 6 and 7 Comparative Examples 3 and 4. The distance between individual electrodes is 10 μm , and the electrode film thickness is 0.5 μm .

[0052]

SN ratio refers to the ratio of photocurrent/dark current in an electric field of 5×10^4 V/cm when a DC voltage is applied to the photoconductive element. The optical response speed refers to T_u and T_d determined from the photocurrent waveform at 5×10^4 V/cm (shown in Figure 5). As shown in Figure 5, T_u refers to the time for the photocurrent to rise from 10% to 90% of the maximum current value, and T_d refers to the time for the photocurrent to fall from 90% to 10% of the maximum current value. The illumination quantity in measurement of the SN ratio and optical response speed is 200 lux using a tungsten lamp.

[0053]

Table 8

Table 8

	③ イサフ No.	特性値 ④	初 期 ⑤	繰り返し 200回後 ⑥	強露光後 1500As× 5分間 ⑦
① 実施例 1	No. 1	光電流 (A) ^⑧ 暗電流 (A) ^⑨ SN比 ^⑩	3.0×10^{-8} 3.2×10^{-11} 9.4×10^2	3.3×10^{-8} 4.7×10^{-11} 7.0×10^2	4.0×10^{-8} 6.2×10^{-11} 6.5×10^2
① 実施例 2	No. 2	光電流 (A) ^⑧ 暗電流 (A) ^⑨ SN比 ^⑩	3.2×10^{-8} 3.6×10^{-11} 8.8×10^2	3.5×10^{-8} 4.2×10^{-11} 8.3×10^2	4.1×10^{-8} 6.8×10^{-11} 6.0×10^2
① 実施例 3	No. 3	光電流 (A) ^⑧ 暗電流 (A) ^⑨ SN比 ^⑩	4.8×10^{-8} 3.2×10^{-11} 1.5×10^3	6.5×10^{-8} 5.0×10^{-11} 1.3×10^3	6.9×10^{-8} 6.3×10^{-11} 1.1×10^3
② 比較例 1	No. 4	光電流 (A) ^⑧ 暗電流 (A) ^⑨ SN比 ^⑩	2.2×10^{-8} 3.6×10^{-11} 6.1×10^2	2.4×10^{-8} 5.3×10^{-11} 4.5×10^2	2.7×10^{-8} 6.8×10^{-11} 4.0×10^2
② 比較例 2	No. 5	光電流 (A) ^⑧ 暗電流 (A) ^⑨ SN比 ^⑩	1.4×10^{-10} 5.2×10^{-13} 2.6×10^2	1.9×10^{-10} 1.2×10^{-13} 1.6×10^2	2.3×10^{-10} 2.3×10^{-13} 1.0×10^2

- Key:
- 1 Application Example
 - 2 Comparative Example
 - 3 Image sensor No.
 - 4 Characteristics
 - 5 Initial value
 - 6 After 200 rounds of repeated use
 - 7 After intense exposure of 1500 lux x 5 min
 - 8 Photocurrent
 - 9 Dark current
 - 10 SN ratio

Table 9

		③			
	③	④	⑤	⑥	⑦
	イメージ No.	特性値 ④	初 期 ⑤	繰り返し 200回後 ⑥	強曝光後 1500ルクス×5分間 ⑦
①	実施例 4	No. 6 光電流 (A) ⑧ 暗電流 (A) ⑨ SN比 ⑩	1.4×10^{-7} 5.2×10^{-11} 2.7×10^3	1.8×10^{-7} 7.2×10^{-11} 2.5×10^3	2.1×10^{-7} 9.1×10^{-11} 2.3×10^3
①	実施例 5	No. 7 光電流 (A) ⑧ 暗電流 (A) ⑨ SN比 ⑩	3.2×10^{-8} 2.2×10^{-11} 1.5×10^3	3.6×10^{-8} 2.8×10^{-11} 1.3×10^3	4.0×10^{-8} 3.6×10^{-11} 1.1×10^3
①	実施例 6	No. 8 光電流 (A) ⑧ 暗電流 (A) ⑨ SN比 ⑩	6.9×10^{-8} 3.2×10^{-11} 2.2×10^3	8.5×10^{-8} 4.3×10^{-11} 2.0×10^3	9.5×10^{-8} 5.5×10^{-11} 1.7×10^3
①	実施例 7	No. 9 光電流 (A) ⑧ 暗電流 (A) ⑨ SN比 ⑩	5.5×10^{-8} 3.6×10^{-11} 1.5×10^3	8.2×10^{-8} 6.7×10^{-11} 1.2×10^3	9.5×10^{-8} 5.5×10^{-11} 1.7×10^3
②	比較例 3	No. 10 光電流 (A) ⑧ 暗電流 (A) ⑨ SN比 ⑩	6.2×10^{-8} 5.9×10^{-11} 9.0×10	6.8×10^{-8} 9.1×10^{-11} 7.5×10	7.1×10^{-8} 9.7×10^{-11} 7.3×10
②	比較例 4	No. 11 光電流 (A) ⑧ 暗電流 (A) ⑨ SN比 ⑩	5.3×10^{-10} 4.4×10^{-12} 1.2×10	5.7×10^{-10} 5.2×10^{-11} 1.1×10	6.3×10^{-10} 7.0×10^{-11} 0.9×10

- Key: 1 Application Example
 2 Comparative Example
 3 Image sensor No.
 4 Characteristics
 5 Initial value
 6 After 200 rounds of repeated use
 7 After intense exposure of 1500 lux x 5 min
 8 Photocurrent
 9 Dark current
 10 SN ratio

Table 10

	(3) イメージセンサ No.	(4) 応答速度	
		立ち上がり時間 Tu (5)	立ち下がり時間 Td (6)
(1)	実施例 1 No. 1	40 msec	35 msec
	実施例 2 No. 2	35 msec	30 msec
	実施例 3 No. 3	50 msec	35 msec
(2)	比較例 1 No. 4	120 msec	110 msec
	比較例 2 No. 5	150 msec	125 msec
(1)	実施例 4 No. 6	20 msec	20 msec
	実施例 5 No. 7	20 msec	20 msec
	実施例 6 No. 8	35 msec	25 msec
(2)	実施例 7 No. 9	20 msec	20 msec
	比較例 3 No. 10	150 msec	115 msec
	比較例 4 No. 11	200 msec	180 msec

- Key: 1 Application Example
 2 Comparative Example
 3 Image sensor No.
 4 Response speed
 5 Rise time Tu
 6 Fall time Td

[0053] [sic; 0054]

As listed in Tables 7-10, for image sensors Nos. 1, 2 and 3, the single-layer system had oxytitanium phthalocyanine and stilbene compound and/or fluorene compound dispersed in the same layer. Compared with comparative image sensors Nos. 4, 5, 10 and 11 free of stilbene compound and fluorene compound, they had better characteristics, including higher sensitivity of SN ratio, better repeated characteristics and higher exposure resistance performance. Especially, laminated system image sensors Nos. 6, 7, 8 and 9 had an SN ratio of exactly 10^3 thus, the improvement effect is significant. As far as the response speed is concerned, the improvement effect of the image sensors in the application examples over that of the image sensors of the comparative examples is significant. Consequently, the effect of the prescribed types of oxytitanium phthalocyanine and the prescribed type of stilbene compound and of fluorene compounds of the present invention as the effective components is significant. Especially, the effect is significant for image sensors Nos. 1, 2, 6, 7 and 9 using I-type oxytitanium phthalocyanine as well as a prescribed type of stilbene compound and a prescribed type of fluorene compounds.

[0054]

Effect of the invention

The image sensor of the present invention allows formation of a large photoconductive film. As a result, it is possible to form a large (1:1) image sensor. In addition, by using a prescribed type of oxytitanium phthalocyanine as well as prescribed types of stilbene and/or of fluorene compounds, it is possible to obtain an organic photoconductive element with an excellent SN ratio, repeated use characteristics, and high resistance to intense exposure. The effect is significant.

Brief description of the figures

Figure 1 is a schematic diagram illustrating a portion of an example of the constitution of the image sensor of the present invention.

Figure 2 is a schematic planar view illustrating the array-shaped constitution of the image sensor of the present invention.

Figure 3 is a schematic diagram illustrating an example of the image reading device using the image sensor of the present invention.

Figure 4 is a circuit diagram illustrating an example of the read circuit.

Figure 5 is a diagram illustrating the waveform of the photocurrent under an electric field of 5×10^4 V/cm.

Figure 6 is an X-ray diffraction diagram of I-type oxytitanium phthalocyanine.

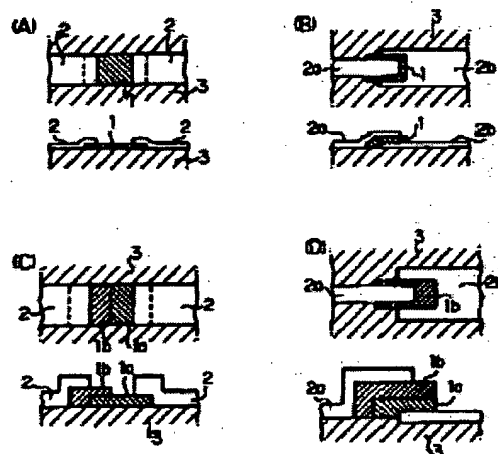
Figure 7 is an X-ray diffraction diagram of α -type oxytitanium phthalocyanine.

Figure 8 is an X-ray diffraction diagram of A-type oxytitanium phthalocyanine.

Brief description of part numbers

- 1 Photoconductive layer
- 1a Photoconductive layer
- 1b Photoconductive layer
- 2 Electrode
- 2a Upper electrode
- 2b Lower electrode
- 3 Insulating substrate
- 4 Photoconductive film
- 5 In_2O_3 electrode
- 5a In_2O_3 electrode
- 6 In_2O_3 electrode
- 6a Al electrode

- 7 Document
- 8 Light source
- 9 Image sensor
- 10 Rod lens array
- 11 Power source
- 12 Load resistor
- 13 Common electrode
- 14 Individual electrode
- 15 Blocking diode
- 16 Switch
- 17 Photosensitive element
- 18 Current detecting means
- 19 Field effect transistor
- 20 Capacitor
- 21 Scanning circuit



(A)、(B)は単層方式、(C)、(D)は積層方式

1、1a、1b：光導電層

2：電板

2a：上部電板

2b：下部電板

3：絶縁性基板

Figure 1. Schematic diagram illustrating a portion of an example of the constitution of the image sensor of the present invention.

(A) and (B) have a single-layer system, (C), (D) have a laminated system.

Legend: 1, 1a, 1b Photoconductive layer
 2 Electrode
 2a Upper electrode
 2b Lower electrode
 3 Insulating substrate

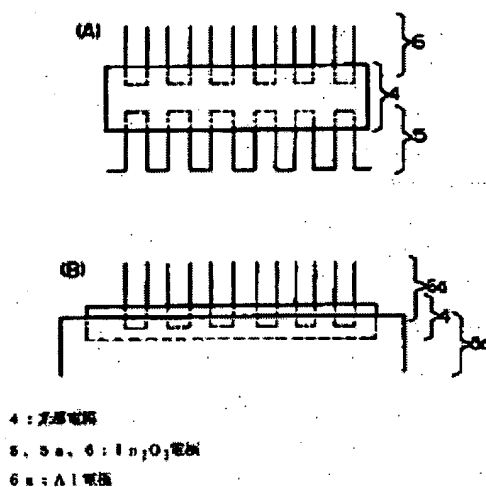


Figure 2. Schematic planar view illustrating the array-shaped constitution of the image sensor of the present invention.

Legend : 4 Photoconductive film
 5, 5a, 6 In_2O_3 electrode
 6a Al electrode

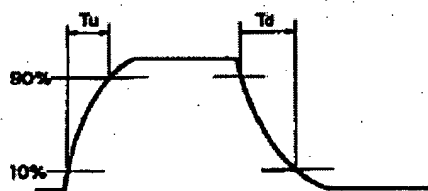


Figure 5. Diagram illustrating the waveform of the photocurrent under an electric field of 5×10^4 V/cm.

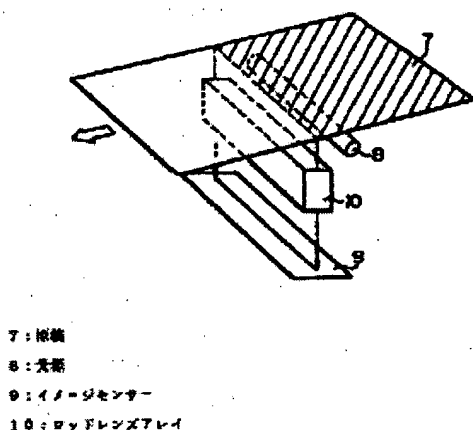
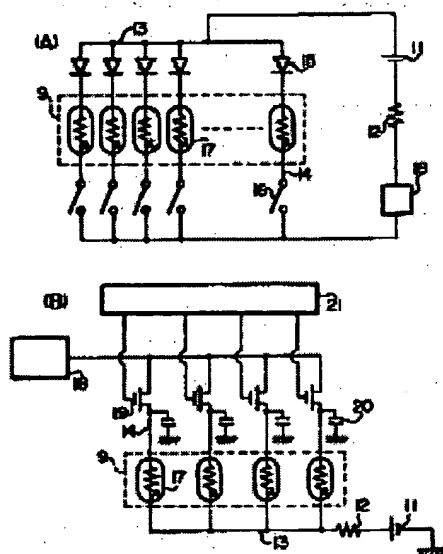


Figure 3. Schematic diagram illustrating an example of the image reading device using the image sensor of the present invention.

Legend:

7	Document
8	Light source
9	Image sensor
10	Rod lens array



(A) はリアルタイム方式の読み出し回路の一例を示す回路図
(B) は電荷蓄積方式の読み出し回路の一例を示す回路図
11: 電源 12: 光源 13: 光電変換 14: 検出電極
15: プロックイングダイオード 16: スイッチ 17: 感光素子
18: 電流検出手段 19: 電界効果型トランジスタ
20: イメージセンサー 21: 読み出し回路

Figure 4. Circuit diagram illustrating an example of the read circuit.

(A) is a circuit diagram illustrating an example of the read circuit of the real-time system.

(B) is a circuit diagram illustrating an example of the read circuit of the charge storage system.

- Legend:
- | | |
|----|-------------------------|
| 11 | Power source |
| 12 | Load resistor |
| 13 | Common electrode |
| 14 | Individual electrode |
| 15 | Blocking diode |
| 16 | Switch |
| 17 | Photosensitive element |
| 18 | Current detecting means |
| 19 | Field effect transistor |
| 20 | Capacitor |
| 21 | Scanning circuit |

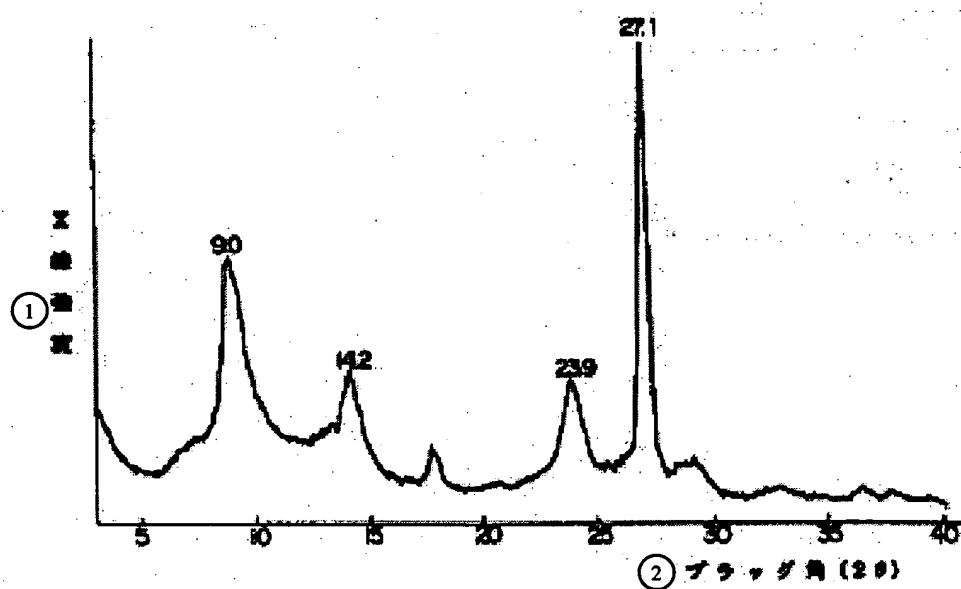


Figure 6. X-ray diffraction diagram of I-type oxytitanium phthalocyanine

- Key:
- | | |
|---|-----------------|
| 1 | X-ray intensity |
| 2 | Bragg angle |

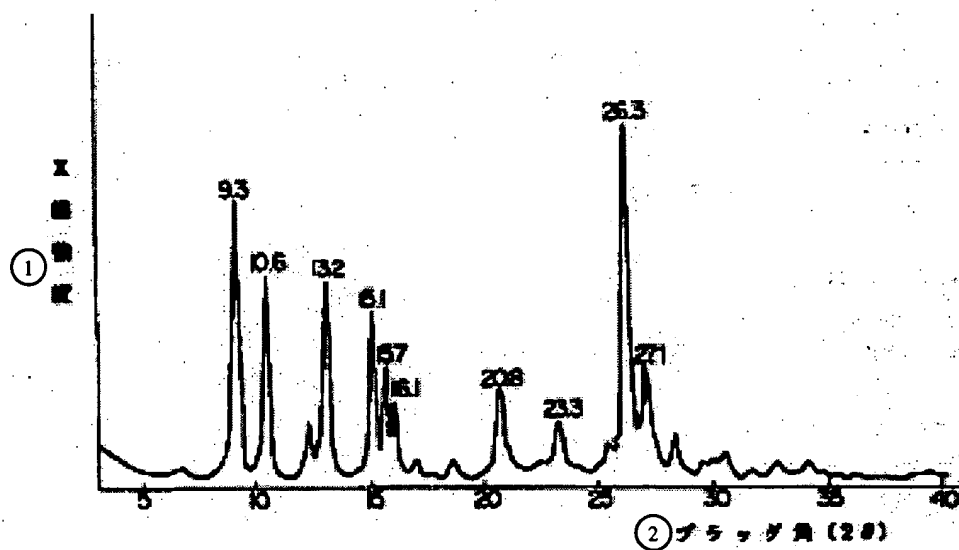


Figure 8. X-ray diffraction diagram of A-type oxytitanium phthalocyanine

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle

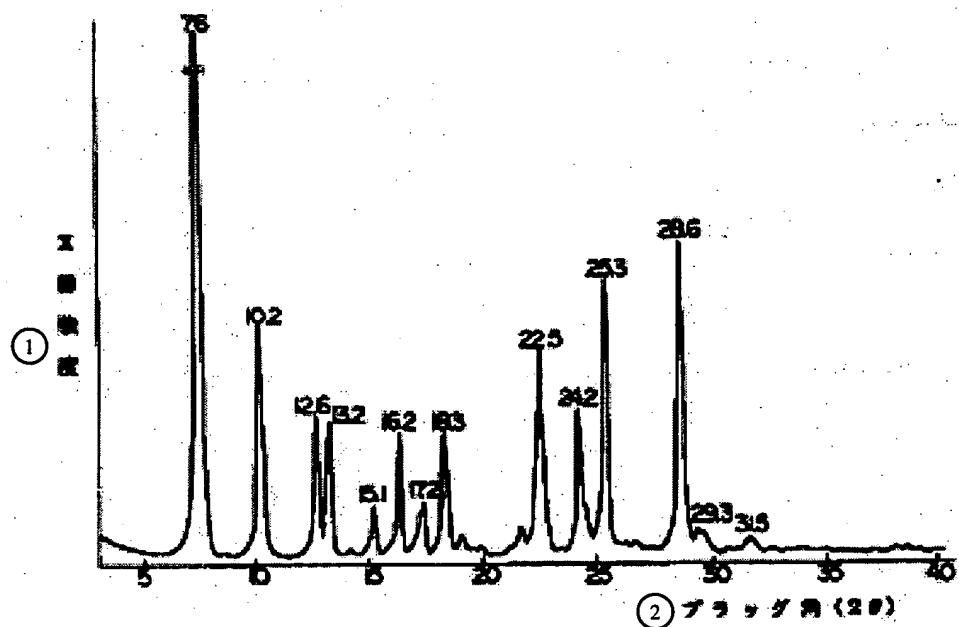


Figure 7. X-ray diffraction diagram of α -type oxytitanium phthalocyanine

Key: 1 X-ray intensity
2 Bragg angle

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.